

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特關2002-60691

(P2002-60691A)

(43) 公開日 平成14年2月26日(2002.2.26)

(51) Int.Cl.  
C 0 9 D 183/04  
5/25  
183/02  
183/14  
H 0 1 L 21/312

識別記号

F I  
C 0 9 D 183/04  
5/25  
183/02  
183/14  
H O L L. 21/31

テーマコード(参考)  
4J038  
5E058

審査請求 未請求 請求項の数 9 OL (全 22 頁)

(21) 出願番号

特願2000-250362(P2000-250362)

(71) 出願人 000004178

ジェイエスアール株式会社

東京都中央区築地2丁目11番24号

(22) 出願日

平成12年8月21日(2000.8.21)

(72)発明者 林 英治

東京都中央区築地二丁目11番24号 ジェイ  
エスアル株式会社内

(72) 発明者 長谷川 公一

東京都中央区築地二丁目11番24号 ジェイ  
エスアール株式会社内

(72) 発明者 西川 通則

東京都中央区築地二丁目11番24号 ジェイ  
エスアール株式会社内

最終頁に統ぐ

(54) 【発明の名称】 膜形成用組成物および絶縁膜形成用材料

(57)【要約】 (修正有)

【課題】 半導体素子などにおける層間絶縁膜材料として、塗膜の比誘電率の温度依存が少なく、クラック耐性や機械的強度に優れたシリカ系膜が形成可能な膜形成用組成物及び絶縁膜形成用材料を得る。

【解決手段】 下記式(1)、(2)、(3)で表される化合物の群から選ばれた少なくとも1種の化合物を、(A)含窒素オニウム塩化合物の存在下で、(B)金属キレート触媒及び／又は酸触媒の存在下で加水分解し、縮合した縮合物、(C)有機溶媒を含有する膜形成組成物。

$$R_a \text{ Si } (OR^1)_{4-a} \dots \dots \quad (1)$$

$\text{Si}(\text{OR}^2)_4 \cdots \cdots \quad (2)$

$R^3_b(R^4O)_3 - bSi - (R^7)_d - Si(O$   
 $R^5)_3 - cR^6_c \dots \dots (3)$

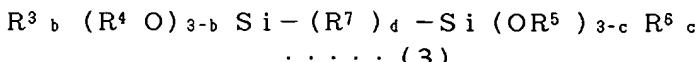
(式中RはH、F又は一価の有機基、R<sup>1</sup>～R<sup>6</sup>は一価の有機基、R<sup>7</sup>はO、フェニレン基又は-(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-、aは1～2、b、cは0～2の整数、dは0又は1、nは1～6の整数を示す。)

1

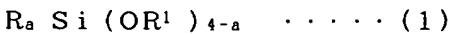
2

## 【特許請求の範囲】

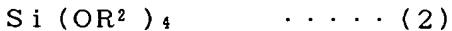
【請求項1】 (A) 下記一般式(1)で表される化合物、下記一般式(2)で表される化合物および下記一般式(3)で表される化合物の群から選ばれた少なくとも1種のシラン化合物を含窒素オニウム塩化合物の存在下に加水分解し、縮合した加水分解縮合物、(B) 下記一般式(1)で表される化合物、下記一般式(2)で表される化合物および下記一般式(3)で表される化合物\*



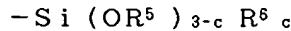
\*群から選ばれた少なくとも1種のシラン化合物を金属キレート触媒および酸触媒もしくはいずれか一方の存在下に加水分解し、縮合した加水分解縮合物



(式中、Rは水素原子、フッ素原子または1価の有機基、R<sup>1</sup>は1価の有機基、aは1~2の整数を示す。)



(式中、R<sup>2</sup>は1価の有機基を示す。)



〔式中、R<sup>3</sup>~R<sup>6</sup>は同一または異なり、それぞれ1価の有機基、b~cは同一または異なり、0~2の整数、R<sup>7</sup>は酸素原子、フェニレン基または-(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-で表される基(ここで、nは1~6の整数である)、dは0または1を示す。〕(C)有機溶剤を含有することを特徴とする膜形成用組成物。

【請求項2】 (A)成分の加水分解縮合物のGPC法による慣性半径が5~50nmであることを特徴とする請求項1記載の膜形成用組成物。

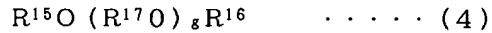
【請求項3】 (B)成分の加水分解縮合物のGPC法による重量平均分子量が500~20000であることを特徴とする請求項1記載の膜形成用組成物。

【請求項4】 請求項1において、アルカリ触媒がアミンおよび/またはアミン塩であることを特徴とする膜形成用組成物。

【請求項5】 請求項1において、金属キレート触媒がチタン含有キレート化合物、酸触媒が有機カルボン酸であることを特徴とする膜形成用組成物。

【請求項6】 (A)成分と(B)成分の使用割合が、(A)成分100重量部(完全加水分解縮合物換算)に対して(B)成分5~2000重量部(完全加水分解縮合物換算)であることを特徴とする請求項1~5記載の膜形成用組成物。

【請求項7】 一般式(4)で表される溶剤



(R<sup>15</sup>およびR<sup>16</sup>は、それぞれ独立して水素原子、炭素数1~4のアルキル基またはCH<sub>3</sub>CO-から選ばれる1価の有機基を示し、R<sup>17</sup>はアルキレン基を示し、gは1~2の整数を表す。)を含有することを特徴とする膜形成用組成物。

【請求項8】 請求項1において、(C)成分がエチレングリコールモノアルキルエーテル、エチレングリコルジアルキルエーテル、エチレングリコールモノアルキルエーテラセテート、プロピレングリコールモノアルキルエーテル、プロピレングリコールジアルキルエーテル、プロピレングリコールモノアルキルエーテラセテート、ジプロピレングリコールモノアルキルエーテル、ジプロピレングリコールジアルキルエーテル、ジプロピレングリコールモノアルキルエーテラセテートの群から選ばれる少なくとも1種であることを特徴とする膜形

※50

※成用組成物。

【請求項9】 請求項1~7記載の膜形成用組成物からなることを特徴とする絶縁膜形成用材料。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、膜形成用組成物に関し、さらに詳しくは、半導体素子などにおける層間絶縁膜材料として、塗膜の比誘電率の温度依存が少なく、クラック耐性や機械的強度に優れたシリカ系膜が形成可能な膜形成用組成物および絶縁膜形成用材料に関する。

## 【0002】

【従来の技術】従来、半導体素子などにおける層間絶縁膜として、CVD法などの真空プロセスで形成されたシリカ(SiO<sub>2</sub>)膜が多用されている。そして、近年、より均一な層間絶縁膜を形成することを目的として、SOG(Spin on Glass)膜と呼ばれるテトラアルコキシランの加水分解生成物を主成分とする塗布型の絶縁膜も使用されるようになっている。また、半導体素子などの高集積化に伴い、有機SOGと呼ばれるポリオルガノシロキサンを主成分とする低比誘電率の層間絶縁膜が開発されている。特に半導体素子などのさらなる高集積化や多層化に伴い、より優れた導体間の電気絶縁性が要求されており、したがって、より低比誘電率でかつ塗膜の比誘電率の温度依存が少なく、クラック耐性や機械的強度に優れた層間絶縁膜材料が求められるようになっている。

【0003】低比誘電率の材料としては、アンモニアの存在下にアルコキシランを縮合して得られる微粒子とアルコキシランの塩基性部分加水分解物との混合物からなる組成物(特開平5-263045、同5-315319)や、ポリアルコキシランの塩基性加水分解物をアンモニアの存在下縮合することにより得られた塗布液(特開平11-340219、同11-340220)が提案されているが、これらの方法で得られる材料は、反応の生成物の性質が安定せず、塗膜の比誘電率の温度依存が大きく、クラック耐性や機械的強度などのバラツキも大きいため、工業的生産には不向きであった。

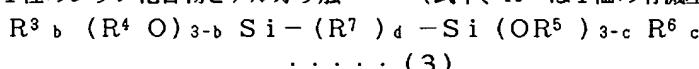
## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記問題点を解決するための膜形成用組成物に関し、さらに詳しく

は、半導体素子などにおける層間絶縁膜として、塗膜の比誘電率の温度依存が少なく、クラック耐性や機械的強度に優れた膜形成用組成物および該組成物から得られる絶縁膜形成用材料を提供することを目的とする。

[0005]

【課題を解決するための手段】本発明は、(A) 下記一般式(1)で表される化合物(以下、「化合物(1)」という)、下記一般式(2)で表される化合物(以下、「化合物(2)」といふ)および下記一般式(3)で表される化合物(以下、「化合物(3)」といふ)の群から選択された少なくとも1種のミラン化合物をアルカリ触媒



〔式中、R<sup>3</sup>～R<sup>6</sup>は同一または異なり、それぞれ1価の有機基、b～cは同一または異なり、0～2の整数、R<sup>7</sup>は酸素原子、フェニレン基または-(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-で表される基(ここで、nは1～6の整数である)、dは0または1を示す。〕(C)有機溶剤を含有することを特徴とする膜形成用組成物に関する。次に、本発明は、上記膜形成用組成物膜形成用組成物からなる絶縁膜形成用材料に関する。

[0006]

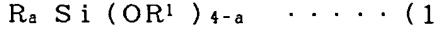
【発明の実施の形態】本発明において、(A)および(B)成分の加水分解縮合物とは、上記化合物(1)～(3)の群から選ばれた少なくとも1種のシラン化合物の加水分解物、縮合物である。ここで、加水分解では、上記(A)および(B)成分を構成する化合物(1)～(3)に含まれるR<sup>1</sup> O-基、R<sup>2</sup> O-基、R<sup>4</sup> O-基およびR<sup>5</sup> O-基のすべてが加水分解されている必要はなく、例えば、1個だけが加水分解されているもの、2個以上が加水分解されているもの、あるいは、これらの混合物であってもよい。また、(A)および(B)成分における縮合とは、(A)および(B)成分を構成する化合物(1)～(3)の加水分解物のシラノール基が縮合してS i -O-S i 結合を形成することであるが、本発明では、シラノール基がすべて縮合している必要はなく、僅かな一部のシラノール基が縮合したもの、縮合の程度が異なっているものの混合物などをも包含した概念である。

【0007】(A) および (B) 加水分解縮合物

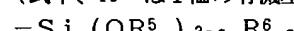
(A) および (B) 加水分解縮合物は、上記化合物(1)～(3)の群から選ばれた少なくとも1種のシラン化合物を触媒の存在下に、加水分解、縮合して得られる。

化合物(1)；上記一般式(1)において、RおよびR<sup>1</sup>の1価の有機基としては、アルキル基、アリール基、アリル基、グリシル基などを挙げることができる。また、一般式(1)において、Rは1価の有機基、特にアルキル基またはフェニル基であることが好ましい。ここで、アルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピ

\* 媒の存在下に加水分解し、縮合した加水分解縮合物、  
 (B) 下記一般式(1)で表される化合物、下記一般式  
 (2)で表される化合物および下記一般式(3)で表さ  
 れる化合物の群から選ばれた少なくとも1種のシラン化  
 合物を金属キレート触媒および酸触媒もしくはいずれか  
 一方の存在下に加水分解し、縮合した加水分解縮合物  
 B: Si(O<sup>+</sup>R<sup>1</sup>)<sub>4-n</sub>...: : : (1)



(式中、Rは水素原子、フッ素原子または1価の有機基、R<sup>1</sup>は1価の有機基、aは1～2の整数を示す。)  
 Si(OR<sup>2</sup>)<sub>a</sub> . . . . (2)  
 (式中 R<sup>2</sup> は1価の有機基を示す。)



※ル基、ブチル基などが挙げられ、好ましくは炭素数1～5であり、これらのアルキル基は鎖状でも、分岐してもよく、さらに水素原子がフッ素原子などに置換されてもよい。一般式(1)において、アリール基としては、フェニル基、ナフチル基、メチルフェニル基、エチルフェニル基、クロロフェニル基、プロモフェニル基、フルオロフェニル基などを挙げることができる。

【0008】一般式(1)で表される化合物の具体例としては、トリメトキシシラン、トリエトキシシラン、トリ-*n*-プロポキシシラン、トリ-*i s o*-プロポキシシラン、トリ-*n*-ブトキシシラン、トリ-*s e c*-ブトキシシラン、トリ-*t e r t*-ブトキシシラン、トリフェノキシシラン、フルオロトリメトキシシラン、フルオロトリエトキシシラン、フルオロトリ-*n*-プロポキシシラン、フルオロトリ-*i s o*-プロポキシシラン、フルオロトリ-*n*-ブトキシシラン、フルオロトリ-*s e c*-ブトキシシラン、フルオロトリ-*t e r t*-ブトキシシラン、フルオロトリフェノキシシランなど；

【0009】メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、メチルトリ-*n*-プロポキシシラン、メチルトリ-*i so*-プロポキシシラン、メチルトリ-*n*-ブトキシシラン、メチルトリ-*sec*-ブトキシシラン、メチルトリ-*tert*-ブトキシシラン、メチルトリフェノキシシラン、エチルトリメトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、エチルトリ-*n*-プロポキシシラン、エチルトリ-*i so*-プロポキシシラン、エチル

5

トリ-n-ブトキシシラン、n-プロピルトリ-sec-ブトキシシラン、n-プロピルトリ-tert-ブトキシシラン、n-プロピルトリフェノキシシラン、i-アプロピルトリメトキシシラン、i-アプロピルトリエトキシシラン、i-アプロビルトリ-n-プロポキシシラン、i-アプロビルトリ-i so-アプロポキシシラン、i-アプロビルトリ-n-ブトキシシラン、i-アプロビルトリ-sec-ブトキシシラン、i-アプロビルトリ-tert-ブトキシシラン、i-アプロビルトリフェノキシシラン、n-ブチルトリメトキシシラン、n-ブチルトリエトキシシラン、n-ブチルトリ-n-ブロポキシシラン、n-ブチルトリ-i so-アプロポキシシラン、n-ブチルトリ-n-ブトキシシラン、n-ブチルトリ-sec-ブトキシシラン、n-ブチルトリ-tert-ブトキシシラン、n-ブチルトリフェノキシシラン、sec-ブチルトリメトキシシラン、sec-ブチルトリエトキシシラン、sec-ブチルトリ-i so-アプロポキシシラン、sec-ブチルトリ-n-ブトキシシラン、sec-ブチルトリ-tert-sec-ブトキシシラン、sec-ブチルトリ-fet-ブトキシシラン、t-ブチルトリメトキシシラン、t-ブチルトリエトキシシラン、t-ブチルトリ-n-プロポキシシラン、t-ブチルトリ-i so-アプロポキシシラン、t-ブチルトリ-tert-sec-ブトキシシラン、t-ブチルトリ-fet-ブトキシシラン、t-ブチルトリメトキシシラン、t-ブチルトリエトキシシラン、t-ブチルトリ-n-ブトキシシラン、t-ブチルトリ-tert-sec-ブトキシシラン、t-ブチルトリ-fet-ブトキシシラン、t-ブチルトリメトキシシラン、t-ブチルトリエトキシシラン、t-ブチルトリ-n-プロポキシシラン、t-ブチルトリ-i so-アプロポキシシラン、t-ブチルトリ-tert-sec-ブトキシシラン、t-ブチルトリ-fet-ブトキシシラン、t-ブチルトリメトキシシラン、t-ブチルトリエトキシシラン、t-ブチルトリ-n-プロポキシシラン、t-ブチルトリ-i so-アプロポキシシラン、t-ブチルトリ-tert-sec-ブトキシシラン、t-ブチルトリ-fet-ブトキシシラン、t-ブチルトリメトキシシラン、t-ブチルトリエトキシシラン、t-アミノプロピルトリメトキシシラン、t-アミノプロピルトリエトキシシラン、t-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、t-グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、t-トリフロロプロピルトリメトキシシラン、t-トリフロロプロピルトリエトキシシランなど；  
【0010】ジメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、ジメチルージ-n-プロポキシシラン、ジメチルージ-i so-アプロポキシシラン、ジメチルージ-n-ブトキシシラン、ジメチルージ-sec-ブトキシシラン、ジメチルージ-tert-ブトキシシラン、ジメチルジフェノキシシラン、ジエチルジメトキシシラン、ジエチルジエトキシシラン、ジエチルージ-n-プロポキシシラン、ジエチルージ-i so-アプロポキシシラン、ジエチルージ-n-ブトキシシラン、ジエチルージ-sec-ブトキシシラン、ジエチルージ-tert-ブトキシシラン、ジエチルージ-n-ブトキシシラン、ジエチルージ-sec-ブトキシシラン、ジエチルージ-tert-ブトキシシラン、ジエチルジフェノキシシラン、

10

20

30

40

50

シシラン、ジエチルジエトキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン、ジフェニルジエトキシシランなどである。これらは、1種あるいは2種以上を同時に使用してもよい。

【0012】化合物(2)；上記一般式(2)において、R<sup>2</sup>で表される1価の有機基としては、先の一般式(1)と同様な有機基を挙げることができる。一般式(2)で表される化合物の具体例としては、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラ-n-プロポキシシラン、テトラ-i s o -プロポキシシラン、テトラ-n-ブトキシラン、テトラ-sec-ブトキシラン、テトラ-tert-ブトキシシラン、テトラフェノキシシランなどが挙げられる。

ロキサン、1, 1, 3-トリエトキシ-1, 3, 3-トルフェニルジシロキサン、1, 1, 3-トリフェノキシ-1, 3, 3-トリフェニルジシロキサン、1, 3-ジメトキシ-1, 1, 3, 3-テトラメチルジシロキサン、1, 3-ジエトキシ-1, 1, 3, 3-テトラメチルジシロキサン、1, 3-ジフェノキシ-1, 1, 3, 3-テトラメチルジシロキサン、1, 3-ジメトキシ-1, 1, 3, 3-テトラエチルジシロキサン、1, 3-ジエトキシ-1, 1, 3, 3-テトラエチルジシロキサン、1, 3-ジフェノキシ-1, 1, 3, 3-テトラエチルジシロキサン、1, 3-ジメトキシ-1, 1, 3, 3-テトラフェニルジシロキサン、1, 3-ジエトキシ-1, 1, 3, 3-テトラフェニルジシロキサン、1, 3-ジフェノキシ-1, 1, 3, 3-テトラフェニルジシロキサンなどを挙げることができる。

【0014】これらのうち、ヘキサメトキシジシロキサン、ヘキサエトキシジシロキサン、1, 1, 3, 3-テトラメトキシ-1, 3-ジメチルジシロキサン、1, 1, 3, 3-テトラエトキシ-1, 3-ジメチルジシロキサン、1, 1, 3, 3-テトラメトキシ-1, 3-ジフェニルジシロキサン、1, 3-ジメトキシ-1, 1, 3, 3-テトラメチルジシロキサン、1, 3-ジエトキシ-1, 1, 3, 3-テトラメチルジシロキサン、1, 3-ジメトキシ-1, 1, 3, 3-テトラフェニルジシロキサン、1, 3-ジエトキシ-1, 1, 3, 3-テトラフェニルジシロキサンなどを、好ましい例として挙げることができる。

9

テトラフェノキシ-1, 2-ジフェニルジシラン、1, 1, 2-トリメトキシ-1, 2, 2-トリメチルジシラン、1, 1, 2-トリエトキシ-1, 2, 2-トリメチルジシラン、1, 1, 2-トリフェノキシ-1, 2, 2-トリメチルジシラン、1, 1, 2-トリエトキシ-1, 2, 2-トリエチルジシラン、1, 1, 2-トリエトキシ-1, 2, 2-トリエチルジシラン、1, 1, 2-トリフェノキシ-1, 2, 2-トリエチルジシラン、1, 1, 2-トリフェニルジシラン、1, 1, 2-トリエトキシ-1, 2, 2-トリフェニルジシラン、1, 1, 2-ジメトキシ-1, 1, 2, 2-テトラメチルジシラン、1, 2-ジエトキシ-1, 1, 2, 2-テトラメチルジシラン、1, 2-ジフェノキシ-1, 1, 2, 2-テトラメチルジシラン、1, 2-ジメトキシ-1, 1, 2, 2-テトラエチルジシラン、1, 2-ジエトキシ-1, 1, 2, 2-テトラエチルジシラン、1, 2-ジフェノキシ-1, 1, 2, 2-テトラエチルジシラン、1, 2-ジメトキシ-1, 1, 2, 2-テトラフェニルジシラン、1, 2-ジエトキシ-1, 1, 2, 2-テトラフェニルジシラン、1, 2-ジフェノキシ-1, 1, 2, 2-テトラフェニルジシランなどを挙げることができる。

【0016】これらのうち、ヘキサメトキシジシラン、ヘキサエトキシジシラン、1, 1, 2, 2-テトラメトキシ-1, 2-ジメチルジシラン、1, 1, 2, 2-テトラエトキシ-1, 2-ジメチルジシラン、1, 1, 2, 2-テトラメトキシ-1, 2-ジフェニルジシラン、1, 2-ジメトキシ-1, 1, 2, 2-テトラメチルジシラン、1, 2-ジエトキシ-1, 1, 2, 2-テトラメチルジシラン、1, 2-ジメトキシ-1, 1, 2, 2-テトラフェニルジシラン、1, 2-ジエトキシ-1, 1, 2, 2-テトラフェニルジシランなどを、好ましい例として挙げることができる。

【0017】さらに、一般式(3)において、R<sup>7</sup>が—(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>—で表される基の化合物としては、ビス(トリメトキシシリル)メタン、ビス(トリエトキシシリル)メタン、ビス(トリ-n-プロポキシシリル)メタン、ビス(トリ-i-プロポキシシリル)メタン、ビス(トリ-n-ブトキシシリル)メタン、ビス(トリ-sec-ブトキシシリル)メタン、ビス(トリ-t-ブトキシシリル)メタン、1,2-ビス(トリメトキシシリル)エタン、1,2-ビス(トリエトキシシリル)エタン、1,2-ビス(トリ-n-プロポキシシリル)エタン、1,2-ビス(トリ-i-プロポキシシリル)エタン、1,2-ビス(トリ-n-ブトキシシリル)エタン、1,2-ビス(トリ-sec-ブトキシシリル)エタン、1,2-ビス(トリ-t-ブトキシシリル)エタン、1-(ジメトキシメチルシリル)-1-(トリメト

キシリル) メタン、1-(ジエトキシメチルシリル)  
-1-(トリエトキシリル) メタン、1-(ジ-n-プロポキシメチルシリル)-1-(トリ-n-プロポキシリル) メタン、1-(ジ-i-プロポキシメチルシリル)-1-(トリ-i-プロポキシリル) メタン、1-(ジ-n-ブトキシメチルシリル)-1-(トリ-n-ブトキシリル) メタン、1-(ジ-sec-ブトキシメチルシリル)-1-(トリ-sec-ブトキシリル) メタン、1-(ジ-t-ブトキシメチルシリル)  
10 1-(トリ-t-ブトキシリル) メタン、1-(ジメトキシメチルシリル)-2-(トリメトキシリル) エタン、1-(ジエトキシメチルシリル)-2-(トリエトキシリル) エタン、1-(ジ-n-プロポキシメチルシリル)-2-(トリ-n-プロポキシリル) エタン、1-(ジ-i-プロポキシメチルシリル)-2-(トリ-i-プロポキシリル) エタン、1-(ジ-n-ブトキシメチルシリル)-2-(トリ-n-ブトキシリル) エタン、1-(ジ-sec-ブトキシメチルシリル)-2-(トリ-sec-ブトキシリル) エタ  
20 ン、1-(ジ-t-ブトキシメチルシリル)-2-(トリ-t-ブトキシリル) エタン、ビス(ジメトキシメチルシリル) メタン、ビス(ジエトキシメチルシリル) メタン、ビス(ジ-n-プロポキシメチルシリル) メタン、ビス(ジ-i-プロポキシメチルシリル) メタン、ビス(ジ-n-ブトキシメチルシリル) メタン、ビス(ジ-sec-ブトキシメチルシリル) メタン、ビス(ジ-t-ブトキシメチルシリル) メタン、1, 2-ビス(ジメトキシメチルシリル) エタン、1, 2-ビス(ジエトキシメチルシリル) エタン、1, 2-ビス(ジ-n-プロポキシメチルシリル) エタン、1, 2-ビス(ジ-i-プロポキシリル) エタン、1, 2-ビス(ジ-n-ブトキシリル) ベンゼン、1, 2-ビス(トリエトキシリル) ベンゼン、1, 2-ビス(トリ-n-プロポキシリル) ベンゼン、1, 2-ビス(トリ-i-プロポキシリル) ベンゼン、1, 2-ビス(トリ-n-ブトキシリル) ベンゼン、  
30 1, 2-ビス(トリ-sec-ブトキシリル) ベンゼン、1, 2-ビス(トリ-t-ブトキシリル) ベンゼン、1, 3-ビス(トリメトキシリル) ベンゼン、1, 3-ビス(トリエトキシリル) ベンゼン、1, 3-ビス(トリ-n-プロポキシリル) ベンゼン、1, 3-ビス(トリ-i-プロポキシリル) ベンゼン、1, 3-ビス(トリ-n-ブトキシリル) ベンゼン、1, 3-ビス(トリ-sec-ブトキシリル) ベンゼン、1, 3-ビス(トリ-t-ブトキシリル) ベンゼン、1, 4-ビス(トリメトキシリル) ベンゼン、1, 4-ビス(トリエトキシリル) ベンゼン、1, 4-ビス(トリ-n-プロポキシリル) ベンゼン、1, 4-ビス(トリ-i-プロポキシリル) ベンゼン、1, 4-ビス(トリ-n-ブトキシリル) ベンゼン、1, 4-ビス(トリ-sec-ブトキシリル) ベンゼン、1, 4-ビス(トリ-t-ブトキシリル) ベンゼン、  
40 1, 4-ビス(トリエトキシリル) ベンゼン、1, 4-ビス(トリ-n-プロポキシリル) ベンゼン、1, 4-ビス(トリ-i-プロポキシリル) ベンゼン、1, 4-ビス(トリ-n-ブトキシリル) ベンゼン、1, 4-ビス(トリ-sec-ブトキシリル) ベンゼン、1, 4-ビス(トリ-t-ブトキシリル) ベンゼン、  
50 1, 4-ビス(トリエトキシリル) ベンゼン、1, 4-ビス(トリ-n-プロポキシリル) ベンゼン、1, 4-ビス(トリ-i-プロポキシリル) ベンゼン、1, 4-ビス(トリ-n-ブトキシリル) ベンゼン、1, 4-ビス(トリ-sec-ブトキシリル) ベンゼン、1, 4-ビス(トリ-t-ブトキシリル) ベンゼン、

11

-ビス(トリ-n-プロポキシシリル)ベンゼン、1, 4-ビス(トリ-i-プロポキシシリル)ベンゼン、1, 4-ビス(トリ-n-ブトキシシリル)ベンゼン、1, 4-ビス(トリ-sec-ブトキシシリル)ベンゼン、1, 4-ビス(トリ-t-ブトキシシリル)ベンゼンなど挙げることができる。

【0018】これらのうち、ビス(トリメトキシシリル)メタン、ビス(トリエトキシシリル)メタン、1, 2-ビス(トリメトキシシリル)エタン、1, 2-ビス(トリエトキシシリル)エタン、1-(ジメトキシメチルシリル)-1-(トリメトキシシリル)メタン、1-(ジエトキシメチルシリル)-1-(トリエトキシシリル)メタン、1-(ジメトキシメチルシリル)-2-(トリメトキシシリル)エタン、1-(ジエトキシメチルシリル)-2-(トリエトキシシリル)エタン、ビス(ジメトキシメチルシリル)メタン、1, 2-ビス(ジメトキシメチルシリル)エタン、1, 2-ビス(ジエトキシメチルシリル)エタン、1, 2-ビス(トリメトキシシリル)ベンゼン、1, 2-ビス(トリエトキシシリル)ベンゼン、1, 3-ビス(トリメトキシシリル)ベンゼン、1, 4-ビス(トリメトキシシリル)ベンゼン、1, 4-ビス(トリエトキシシリル)ベンゼンなどを好ましい例として挙げができる。本発明において、化合物(1)～(3)としては、1種もしくは2種以上を用いることができる。

【0019】なお、上記化合物(1)～(3)の群から選ばれた少なくとも1種のシラン化合物を加水分解、縮合させる際に、化合物(1)～(3)1モル当たり0.5モルを越え150モル以下の水を用いることが好ましく、0.5モルを越え130モルの水を加えることが特に好ましい。

【0020】本発明の(A)および(B)加水分解縮合物を製造するに際しては、上記化合物(1)～(3)の群から選ばれた少なくとも1種のシラン化合物を加水分解、縮合させる際に、特定の触媒を用いることが特徴である。

【0021】具体的には、(A)加水分解縮合物の製造には含窒素オニウム塩化合物を、(B)加水分解縮合物の製造には金属キレート触媒および酸触媒もしくはいざれか一方を使用する。含窒素オニウム塩化合物としては、水酸化アンモニウム、塩化アンモニウム、臭化アンモニウム、沃化アンモニウム、フッ化アンモニウム、硝酸アンモニウム、硫酸アンモニウム、硫酸水素アンモニウム、リン酸アンモニウム、炭酸アンモニウム、フェノールメチルアンモニウム、酢酸メチルアンモニウム、アジピン酸メチルアンモニウム、アルギン酸メチルアンモニウム、安息香酸メチルアンモニウム、硫酸メチルアンモニウム、クエン酸メチルアンモニウム、ギ酸メチルアンモニウム、炭酸水素メチルアンモニウム、タル酸メチルアンモニウム、サリチル酸メチルアンモニウム、コハク酸メチルアンモニウム、マレイン酸メチルアンモニウム、プロピオン酸メチルアンモニウム、ブタン酸メチルアンモニウム、ペンタン酸メチルアンモニウム、ヘキサン酸メチルアンモニウム、ヘプタン酸メチルアンモニウム、オクタン酸メチルアンモニウム、ノナン酸メチルアンモニウム、デカン酸メチルアンモニウム、シェウ酸メチルアンモニウム、メチルマロン酸メチルアンモニウム、セバシン酸メチルアンモニウム、没食子酸アンモニウム、酪酸メチルアンモニウム、アラキドン酸メチルアンモニウム、シキミ酸メチルアンモニウム、2-エチルヘキサン酸メチルアンモニウム、オレイン酸アンモニウム、ステアリン酸メチルアンモニウム、リノール酸アンモニウム、リノレイン酸メチルアンモニウム、p-アミノ安息香酸メチルアンモニウム、p-トルエンスルホン酸メチルアンモニウム、ベンゼンスルホン酸メチルアンモニウム、モノクロロ酢酸メチルアンモニウム、ジクロロ酢酸メチルアンモニウム、トリクロロ酢酸メチルアンモニウム、トリフルオロ酢酸メチルアンモニウム、マロン酸メチルアンモニウム、スルホン酸メチルアンモニウム、スマル酸アンモニウム、酒石酸アンモニウム、イタコン酸アンモニウム、メサコン酸アンモニウム、シトラコン酸アンモニウム、リンゴ酸アンモニウム、グルタル酸アンモニウム；水酸化メチルアンモニウム、塩化メチルアンモニウム、臭化メチルアンモニウム、沃化メチルアンモニウム、フッ化メチルアンモニウム、硝酸メチルアンモニウム、硫酸メチルアンモニウム、硫酸水素メチルアンモニウム、リン酸メチルアンモニウム、炭酸メチルアンモニウム、フェノールメチルアンモニウム、酢酸メチルアンモニウム、アジピン酸メチルアンモニウム、アルギン酸メチルアンモニウム、安息香酸メチルアンモニウム、硫酸メチルアンモニウム、クエン酸メチルアンモニウム、ギ酸メチルアンモニウム、炭酸水素メチルアンモニウム、タル酸メチルアンモニウム、サリチル酸メチルアンモニウム、コハク酸メチルアンモニウム、マレイン酸メチルアンモニウム、プロピオン酸メチルアンモニウム、ブタン酸メチルアンモニウム、ペンタン酸メチルアンモニウム、ヘキサン酸メチルアンモニウム、ヘプタン酸メチルアンモニウム、オクタン酸メチルアンモニウム、ノナン酸メチルアンモニウム、デカン酸メチルアンモニウム、シェウ酸メチルアンモニウム、メチルマロン酸メチルアンモニウム、セバシン酸メチルアンモニウム、没食子酸メチルアンモニウム、酪酸メチルアンモニウム、メリット酸メチルアンモニウム、アラキドン酸メチルアンモニウム、シキミ酸メチルアンモニウム、2-エチルヘキサン酸メチルアンモニウム、オレイン酸メチルアンモニウム、ステアリン酸メチルアンモニウム、リノール酸メチルアンモニウム、リノレイン酸メチルアンモニウム、p-アミノ安息香酸メチルアンモニウム、p-トルエンスルホン酸メチルアンモニウム、ベンゼンスルホン酸メチルアンモニウム、モノクロロ酢酸メチルアンモニウム、ジクロロ酢酸メチルアンモニウム、トリクロロ酢酸メチルアンモニウム、トリフルオロ酢酸メチルアンモニウム

50

ニウム、マレイン酸アンモニウム、プロピオン酸アンモニウム、ブタン酸アンモニウム、ペンタン酸アンモニウム、ヘキサン酸アンモニウム、ヘプタン酸アンモニウム、オクタン酸アンモニウム、ノナン酸アンモニウム、デカン酸アンモニウム、シェウ酸アンモニウム、メチルマロン酸アンモニウム、セバシン酸アンモニウム、没食子酸アンモニウム、酪酸アンモニウム、メリット酸アンモニウム、アラキドン酸アンモニウム、シキミ酸アンモニウム、2-エチルヘキサン酸アンモニウム、オレイン酸アンモニウム、ステアリン酸アンモニウム、リノール酸アンモニウム、リノレイン酸アンモニウム、p-アミノ安息香酸アンモニウム、p-トルエンスルホン酸アンモニウム、ベンゼンスルホン酸アンモニウム、モノクロロ酢酸アンモニウム、ジクロロ酢酸アンモニウム、トリクロロ酢酸アンモニウム、トリフルオロ酢酸アンモニウム、マロン酸アンモニウム、スルホン酸アンモニウム、スマル酸アンモニウム、酒石酸アンモニウム、イタコン酸アンモニウム、メサコン酸アンモニウム、シトラコン酸アンモニウム、リンゴ酸アンモニウム、グルタル酸アンモニウム；水酸化メチルアンモニウム、塩化メチルアンモニウム、臭化メチルアンモニウム、沃化メチルアンモニウム、フッ化メチルアンモニウム、硝酸メチルアンモニウム、硫酸メチルアンモニウム、硫酸水素メチルアンモニウム、リン酸メチルアンモニウム、炭酸メチルアンモニウム、フェノールメチルアンモニウム、酢酸メチルアンモニウム、アジピン酸メチルアンモニウム、アルギン酸メチルアンモニウム、安息香酸メチルアンモニウム、硫酸メチルアンモニウム、クエン酸メチルアンモニウム、ギ酸メチルアンモニウム、炭酸水素メチルアンモニウム、タル酸メチルアンモニウム、サリチル酸メチルアンモニウム、コハク酸メチルアンモニウム、マレイン酸メチルアンモニウム、プロピオン酸メチルアンモニウム、ブタン酸メチルアンモニウム、ペンタン酸メチルアンモニウム、ヘキサン酸メチルアンモニウム、ヘプタン酸メチルアンモニウム、オクタン酸メチルアンモニウム、ノナン酸メチルアンモニウム、デカン酸メチルアンモニウム、シェウ酸メチルアンモニウム、メチルマロン酸メチルアンモニウム、セバシン酸メチルアンモニウム、没食子酸メチルアンモニウム、酪酸メチルアンモニウム、メリット酸メチルアンモニウム、アラキドン酸メチルアンモニウム、シキミ酸メチルアンモニウム、2-エチルヘキサン酸メチルアンモニウム、オレイン酸メチルアンモニウム、ステアリン酸メチルアンモニウム、リノール酸メチルアンモニウム、リノレイン酸メチルアンモニウム、p-アミノ安息香酸メチルアンモニウム、p-トルエンスルホン酸メチルアンモニウム、ベンゼンスルホン酸メチルアンモニウム、モノクロロ酢酸メチルアンモニウム、ジクロロ酢酸メチルアンモニウム、トリクロロ酢酸メチルアンモニウム、トリフルオロ酢酸メチルアンモニウム

13

アンモニウム、マロン酸メチルアンモニウム、スルホン酸メチルアンモニウム、フマル酸メチルアンモニウム、酒石酸メチルアンモニウム、イタコン酸メチルアンモニウム、メサコン酸メチルアンモニウム、シトラコン酸メチルアンモニウム、リンゴ酸メチルアンモニウム、グルタル酸メチルアンモニウム；水酸化ジメチルアンモニウム、塩化ジメチルアンモニウム、臭化ジメチルアンモニウム、沃化ジメチルアンモニウム、フッ化ジメチルアンモニウム、硝酸ジメチルアンモニウム、硫酸ジメチルアンモニウム、硫酸水素ジメチルアンモニウム、リン酸ジメチルアンモニウム、炭酸ジメチルアンモニウム、フェノールジメチルアンモニウム、酢酸ジメチルアンモニウム、アジピン酸ジメチルアンモニウム、アルギン酸ジメチルアンモニウム、安息香酸ジメチルアンモニウム、硫酸ジメチルアンモニウム、クエン酸ジメチルアンモニウム、ギ酸ジメチルアンモニウム、炭酸水素ジメチルアンモニウム、硫酸水素ジメチルアンモニウム、フタル酸ジメチルアンモニウム、サリチル酸ジメチルアンモニウム、コハク酸ジメチルアンモニウム、マレイン酸ジメチルアンモニウム、プロピオン酸ジメチルアンモニウム、ブタン酸ジメチルアンモニウム、ヘキサン酸ジメチルアンモニウム、ヘプタン酸ジメチルアンモニウム、オクタン酸ジメチルアンモニウム、ノナン酸ジメチルアンモニウム、デカン酸ジメチルアンモニウム、シュウ酸ジメチルアンモニウム、メチルマロン酸ジメチルアンモニウム、セバシン酸ジメチルアンモニウム、没食子酸ジメチルアンモニウム、酪酸ジメチルアンモニウム、メリット酸ジメチルアンモニウム、アラキドン酸ジメチルアンモニウム、シキミ酸ジメチルアンモニウム、2-エチルヘキサン酸ジメチルアンモニウム、オレイン酸ジメチルアンモニウム、ステアリン酸ジメチルアンモニウム、リノール酸ジメチルアンモニウム、リノレイン酸ジメチルアンモニウム、p-アミノ安息香酸ジメチルアンモニウム、p-トルエンスルホン酸ジメチルアンモニウム、ベンゼンスルホン酸ジメチルアンモニウム、モノクロロ酢酸ジメチルアンモニウム、ジクロロ酢酸ジメチルアンモニウム、トリクロロ酢酸ジメチルアンモニウム、トリフルオロ酢酸ジメチルアンモニウム、マロン酸ジメチルアンモニウム、スルホン酸ジメチルアンモニウム、フマル酸ジメチルアンモニウム、酒石酸ジメチルアンモニウム、イタコン酸ジメチルアンモニウム、メサコン酸ジメチルアンモニウム、シトラコン酸ジメチルアンモニウム、リンゴ酸ジメチルアンモニウム、グルタル酸ジメチルアンモニウム；水酸化トリメチルアンモニウム、塩化トリメチルアンモニウム、臭化トリメチルアンモニウム、沃化トリメチルアンモニウム、フッ化トリメチルアンモニウム、硝酸トリメチルアンモニウム、硫酸トリメチルアンモニウム、硫酸水素トリメチルアンモニウム、リン酸トリメチルアンモニウム、炭酸トリメチルアンモニウム、フェノールトリメチルアンモニウム、酢酸トリ

10

20

30

40

50

14

メチルアンモニウム、アジピン酸トリメチルアンモニウム、アルギン酸トリメチルアンモニウム、安息香酸トリメチルアンモニウム、硫酸トリメチルアンモニウム、クエン酸トリメチルアンモニウム、ギ酸トリメチルアンモニウム、炭酸水素トリメチルアンモニウム、フタル酸トリメチルアンモニウム、サリチル酸トリメチルアンモニウム、コハク酸トリメチルアンモニウム、マレイン酸トリメチルアンモニウム、プロピオン酸トリメチルアンモニウム、ブタン酸トリメチルアンモニウム、ベンタン酸トリメチルアンモニウム、ヘキサン酸トリメチルアンモニウム、ヘプタン酸トリメチルアンモニウム、オクタン酸トリメチルアンモニウム、ノナン酸トリメチルアンモニウム、デカン酸トリメチルアンモニウム、シュウ酸トリメチルアンモニウム、メチルマロン酸トリメチルアンモニウム、セバシン酸トリメチルアンモニウム、没食子酸トリメチルアンモニウム、酪酸トリメチルアンモニウム、メリット酸トリメチルアンモニウム、アラキドン酸トリメチルアンモニウム、シキミ酸トリメチルアンモニウム、2-エチルヘキサン酸トリメチルアンモニウム、オレイン酸トリメチルアンモニウム、ステアリン酸トリメチルアンモニウム、リノール酸トリメチルアンモニウム、リノレイン酸トリメチルアンモニウム、p-アミノ安息香酸トリメチルアンモニウム、p-トルエンスルホン酸トリメチルアンモニウム、ベンゼンスルホン酸トリメチルアンモニウム、モノクロロ酢酸トリメチルアンモニウム、ジクロロ酢酸トリメチルアンモニウム、トリクロロ酢酸トリメチルアンモニウム、トリフルオロ酢酸トリメチルアンモニウム、マロン酸トリメチルアンモニウム、スルホン酸トリメチルアンモニウム、フマル酸トリメチルアンモニウム、酒石酸トリメチルアンモニウム、イタコン酸トリメチルアンモニウム、メサコン酸トリメチルアンモニウム、シトラコン酸トリメチルアンモニウム、リンゴ酸トリメチルアンモニウム、グルタル酸トリメチルアンモニウム；水酸化エチルアンモニウム、塩化エチルアンモニウム、臭化エチルアンモニウム、沃化エチルアンモニウム、フッ化エチルアンモニウム、硝酸エチルアンモニウム、硫酸エチルアンモニウム、硫酸水素エチルアンモニウム、リン酸エチルアンモニウム、炭酸エチルアンモニウム、フェノールエチルアンモニウム、酢酸エチルアンモニウム、アジピン酸エチルアンモニウム、アルギン酸エチルアンモニウム、安息香酸エチルアンモニウム、硫酸エチルアンモニウム、クエン酸エチルアンモニウム、ギ酸エチルアンモニウム、炭酸水素エチルアンモニウム、フタル酸エチルアンモニウム、サリチル酸エチルアンモニウム、コハク酸エチルアンモニウム、マレイン酸エチルアンモニウム、プロピオン酸エチルアンモニウム、ブタン酸エチルアンモニウム、ベンタン酸エチルアンモニウム、ヘキサン酸エチルアンモニウム、ヘプタン酸エチルアンモニウム、オクタン酸エチルアンモニウム、ノナン酸エチルアンモニウム、デカン酸

15

エチルアノニウム、シュウ酸エチルアノニウム、メチルマロン酸エチルアノニウム、セバシン酸エチルアノニウム、没食子酸エチルアノニウム、酪酸エチルアノニウム、メリット酸エチルアノニウム、アラキドン酸エチルアノニウム、シキミ酸エチルアノニウム、2-エチルヘキサン酸エチルアノニウム、オレイン酸エチルアノニウム、ステアリン酸エチルアノニウム、リノール酸エチルアノニウム、リノレイン酸エチルアノニウム、p-アミノ安息香酸エチルアノニウム、p-トルエンスルホン酸エチルアノニウム、ベンゼンスルホン酸エチルアノニウム、モノクロロ酢酸エチルアノニウム、ジクロロ酢酸エチルアノニウム、トリクロロ酢酸エチルアノニウム、トリフルオロ酢酸エチルアノニウム、マロン酸エチルアノニウム、スルホン酸エチルアノニウム、フマル酸エチルアノニウム、酒石酸エチルアノニウム、イタコン酸エチルアノニウム、メサコン酸エチルアノニウム、シトラコン酸エチルアノニウム、リンゴ酸エチルアノニウム、グルタル酸エチルアノニウム；水酸化ジエチルアノニウム、塩化ジエチルアノニウム、臭化ジエチルアノニウム、沃化ジエチルアノニウム、フッ化ジエチルアノニウム、硝酸ジエチルアノニウム、硫酸ジエチルアノニウム、硫酸水素ジエチルアノニウム、リン酸ジエチルアノニウム、炭酸ジエチルアノニウム、フェノールジエチルアノニウム、酢酸ジエチルアノニウム、アジピン酸ジエチルアノニウム、アルギン酸ジエチルアノニウム、安息香酸ジエチルアノニウム、硫酸ジエチルアノニウム、クエン酸ジエチルアノニウム、キ酸ジエチルアノニウム、炭酸水素ジエチルアノニウム、フタル酸ジエチルアノニウム、サリチル酸ジエチルアノニウム、コハク酸ジエチルアノニウム、マレイン酸ジエチルアノニウム、プロピオン酸ジエチルアノニウム、ブタン酸ジエチルアノニウム、ペンタン酸ジエチルアノニウム、ヘキサン酸ジエチルアノニウム、ヘプタン酸ジエチルアノニウム、オクタン酸ジエチルアノニウム、ノナン酸ジエチルアノニウム、デカン酸ジエチルアノニウム、シュウ酸ジエチルアノニウム、メチルマロン酸ジエチルアノニウム、セバシン酸ジエチルアノニウム、没食子酸ジエチルアノニウム、酪酸ジエチルアノニウム、メリット酸ジエチルアノニウム、アラキドン酸ジエチルアノニウム、シキミ酸ジエチルアノニウム、2-エチルヘキサン酸ジエチルアノニウム、オレイン酸ジエチルアノニウム、ステアリン酸ジエチルアノニウム、リノール酸ジエチルアノニウム、リノレイン酸ジエチルアノニウム、p-アミノ安息香酸ジエチルアノニウム、p-トルエンスルホン酸ジエチルアノニウム、モノクロロ酢酸ジエチルアノニウム、ジクロロ酢酸ジエチルアノニウム、トリクロロ酢酸ジエチルアノニウム

ム、トリフルオロ酢酸ジエチルアンモニウム、マロン酸ジエチルアンモニウム、スルホン酸ジエチルアンモニウム、フマル酸ジエチルアンモニウム、酒石酸ジエチルアンモニウム、イタコン酸ジエチルアンモニウム、メサコン酸ジエチルアンモニウム、シトラコン酸ジエチルアンモニウム、リンゴ酸ジエチルアンモニウム、グルタル酸ジエチルアンモニウム；水酸化トリエチルアンモニウム、塩化トリエチルアンモニウム、臭化トリエチルアンモニウム、沃化トリエチルアンモニウム、フッ化トリエチルアンモニウム、硝酸トリエチルアンモニウム、硫酸トリエチルアンモニウム、硫酸水素トリエチルアンモニウム、リン酸トリエチルアンモニウム、炭酸トリエチルアンモニウム、フェノールトリエチルアンモニウム、酢酸トリエチルアンモニウム、アジピン酸トリエチルアンモニウム、アルギン酸トリエチルアンモニウム、安息香酸トリエチルアンモニウム、硫酸トリエチルアンモニウム、クエン酸トリエチルアンモニウム、ギ酸トリエチルアンモニウム、炭酸水素トリエチルアンモニウム、フタル酸トリエチルアンモニウム、サラチル酸トリエチルアンモニウム、コハク酸トリエチルアンモニウム、マレイイン酸トリエチルアンモニウム、プロピオン酸トリエチルアンモニウム、ブタン酸トリエチルアンモニウム、ペントン酸トリエチルアンモニウム、ヘキサン酸トリエチルアンモニウム、ヘプタン酸トリエチルアンモニウム、オクタン酸トリエチルアンモニウム、ノナン酸トリエチルアンモニウム、デカン酸トリエチルアンモニウム、シエウ酸トリエチルアンモニウム、メチルマロン酸トリエチルアンモニウム、セバシン酸トリエチルアンモニウム、没食子酸トリエチルアンモニウム、醋酸トリエチルアンモニウム、メリット酸トリエチルアンモニウム、アラキドン酸トリエチルアンモニウム、シキミ酸トリエチルアンモニウム、2-エチルヘキサン酸トリエチルアンモニウム、オレイン酸トリエチルアンモニウム、ステアリン酸トリエチルアンモニウム、リノール酸トリエチルアンモニウム、リノレイン酸トリエチルアンモニウム、p-アミノ安息香酸トリエチルアンモニウム、p-トルエンスルホン酸トリエチルアンモニウム、ベンゼンスルホン酸トリエチルアンモニウム、モノクロロ酢酸トリエチルアンモニウム、ジクロロ酢酸トリエチルアンモニウム、  
40 トリクロロ酢酸トリエチルアンモニウム、トリフルオロ酢酸トリエチルアンモニウム、マロン酸トリエチルアンモニウム、スルホン酸トリエチルアンモニウム、フマル酸トリエチルアンモニウム、酒石酸トリエチルアンモニウム、イタコン酸トリエチルアンモニウム、メサコン酸トリエチルアンモニウム、シトラコン酸トリエチルアンモニウム、リンゴ酸トリエチルアンモニウム、グルタル酸トリエチルアンモニウム；水酸化トリプロビルアンモニウム、塩化トリプロビルアンモニウム、臭化トリプロビルアンモニウム、沃化トリプロビルアンモニウム、フッ化トリプロビルアンモニウム、硝酸トリプロビルアンモニウム、

17

モニウム、硫酸トリプロピルアンモニウム、硫酸水素トリプロピルアンモニウム、リン酸トリプロピルアンモニウム、炭酸トリプロピルアンモニウム、フェノールトリプロピルアンモニウム、酢酸トリプロピルアンモニウム、アジビン酸トリプロピルアンモニウム、アルギン酸トリプロピルアンモニウム、安息香酸トリプロピルアンモニウム、硫酸トリプロピルアンモニウム、クエン酸トリプロピルアンモニウム、炭酸水素トリプロピルアンモニウム、フタル酸トリプロピルアンモニウム、サリチル酸トリプロピルアンモニウム、コハク酸トリプロピルアンモニウム、マレイン酸トリプロピルアンモニウム、プロピオノ酸トリプロピルアンモニウム、ブタン酸トリプロピルアンモニウム、ペンタン酸トリプロピルアンモニウム、ヘキサン酸トリプロピルアンモニウム、ヘプタン酸トリプロピルアンモニウム、オクタン酸トリプロピルアンモニウム、ノナン酸トリプロピルアンモニウム、デカン酸トリプロピルアンモニウム、シエウ酸トリプロピルアンモニウム、メチルマロン酸トリプロピルアンモニウム、セバシン酸トリプロピルアンモニウム、没食子酸トリプロピルアンモニウム、酪酸トリプロピルアンモニウム、メリット酸トリプロピルアンモニウム、アラキドン酸トリプロピルアンモニウム、シキミ酸トリプロピルアンモニウム、2-エチルヘキサン酸トリプロピルアンモニウム、オレイン酸トリプロピルアンモニウム、ステアリン酸トリプロピルアンモニウム、リノール酸トリプロピルアンモニウム、リノレイン酸トリプロピルアンモニウム、p-アミノ安息香酸トリプロピルアンモニウム、p-トルエンスルホン酸トリプロピルアンモニウム、ベンゼンスルホン酸トリプロピルアンモニウム、モノクロロ酢酸トリプロピルアンモニウム、ジクロロ酢酸トリプロピルアンモニウム、トリクロロ酢酸トリプロピルアンモニウム、トリフルオロ酢酸トリプロピルアンモニウム、マロン酸トリプロピルアンモニウム、スルホン酸トリプロピルアンモニウム、フマル酸トリプロピルアンモニウム、酒石酸トリプロピルアンモニウム、イタコン酸トリプロピルアンモニウム、メサコン酸トリプロピルアンモニウム、シトラコン酸トリプロピルアンモニウム、リンゴ酸トリプロピルアンモニウム、グルタル酸トリプロピルアンモニウム；水酸化トリプロピルアンモニウム、塩化トリプロピルアンモニウム、臭化トリプロピルアンモニウム、沃化トリプロピルアンモニウム、フッ化トリプロピルアンモニウム、硝酸トリプロピルアンモニウム、硫酸トリプロピルアンモニウム、硫酸水素トリプロピルアンモニウム、リン酸トリプロピルアンモニウム、炭酸トリプロピルアンモニウム、フェノールトリプロピルアンモニウム、酢酸トリプロピルアンモニウム、アジビン酸トリプロピルアンモニウム、アルギン酸トリプロピルアンモニウム、安息香酸トリプロピルアンモニウム、硫酸トリプロピルアンモニウム、クエン酸トリプロピルアンモニウム、ギ酸トリプロピルアンモニウム、炭酸水素トリプロピルアンモニウム、

10

20

30

40

6

18

素トリプチルアンモニウム、タル酸トリプチルアンモニウム、サリチル酸トリプチルアンモニウム、コハク酸トリプチルアンモニウム、マレイン酸トリプチルアンモニウム、プロピオン酸トリプチルアンモニウム、ブタン酸トリプチルアンモニウム、ペンタン酸トリプチルアンモニウム、ヘキサン酸トリプチルアンモニウム、ヘプタン酸トリプチルアンモニウム、オクタン酸トリプチルアンモニウム、ノナン酸トリプチルアンモニウム、デカン酸トリプチルアンモニウム、シュウ酸トリプチルアンモニウム、メチルマロン酸トリプチルアンモニウム、セバシン酸トリプチルアンモニウム、没食子酸トリプチルアンモニウム、酪酸トリプチルアンモニウム、メリット酸トリプチルアンモニウム、アラキドン酸トリプチルアンモニウム、シキミ酸トリプチルアンモニウム、2-エチルヘキサン酸トリプチルアンモニウム、オレイン酸トリプチルアンモニウム、ステアリン酸トリプチルアンモニウム、リノール酸トリプチルアンモニウム、リノレイン酸トリプチルアンモニウム、p-アミノ安息香酸トリプチルアンモニウム、p-トルエンスルホン酸トリプチルアンモニウム、ベンゼンスルホン酸トリプチルアンモニウム、モノクロロ酢酸トリプチルアンモニウム、ジクロロ酢酸トリプチルアンモニウム、トリクロロ酢酸トリプチルアンモニウム、トリフルオロ酢酸トリプチルアンモニウム、マロン酸トリプチルアンモニウム、スルホン酸トリプチルアンモニウム、フマル酸トリプチルアンモニウム、酒石酸トリプチルアンモニウム、イタコン酸トリプチルアンモニウム、メサコン酸トリプチルアンモニウム、シトラコン酸トリプチルアンモニウム、リンゴ酸トリプチルアンモニウム、グルタル酸トリプチルアンモニウム；水酸化テトラメチルアンモニウム、塩化テトラメチルアンモニウム、臭化テトラメチルアンモニウム、沃化テトラメチルアンモニウム、フッ化テトラメチルアンモニウム、硝酸テトラメチルアンモニウム、硫酸テトラメチルアンモニウム、硫酸水素テトラメチルアンモニウム、リン酸テトラメチルアンモニウム、炭酸テトラメチルアンモニウム、フェノールテトラメチルアンモニウム、酢酸テトラメチルアンモニウム、アジピン酸テトラメチルアンモニウム、アルギン酸テトラメチルアンモニウム、安息香酸テトラメチルアンモニウム、硫酸テトラメチルアンモニウム、クエン酸テトラメチルアンモニウム、ギ酸テトラメチルアンモニウム、炭酸水素テトラメチルアンモニウム、タル酸テトラメチルアンモニウム、サリチル酸テトラメチルアンモニウム、コハク酸テトラメチルアンモニウム、マレイン酸テトラメチルアンモニウム、プロピオン酸テトラメチルアンモニウム、ブタン酸テトラメチルアンモニウム、ペンタン酸テトラメチルアンモニウム、ヘキサン酸テトラメチルアンモニウム、ヘプタン酸テトラメチルアンモニウム、オクタン酸テトラメチルアンモニウム、ノナン酸テトラメチルアンモニウム、デカン酸テトラメチルアンモニウム、シュウ

19

酸テトラメチルアンモニウム、メチルマロン酸テトラメチルアンモニウム、セバシン酸テトラメチルアンモニウム、没食子酸テトラメチルアンモニウム、酪酸テトラメチルアンモニウム、メリット酸テトラメチルアンモニウム、アラキドン酸テトラメチルアンモニウム、シキミ酸テトラメチルアンモニウム、2-エチルヘキサン酸テトラメチルアンモニウム、オレイン酸テトラメチルアンモニウム、ステアリン酸テトラメチルアンモニウム、リノール酸テトラメチルアンモニウム、リノレイン酸テトラメチルアンモニウム、<sup>10</sup> p-アミノ安息香酸テトラメチルアンモニウム、p-トルエンスルホン酸テトラメチルアンモニウム、ベンゼンスルホン酸テトラエチルアンモニウム、モノクロロ酢酸テトラエチルアンモニウム、ジクロロ酢酸テトラエチルアンモニウム、トリクロロ酢酸テトラエチルアンモニウム、トリフルオロ酢酸テトラエチルアンモニウム、マロン酸テトラエチルアンモニウム、スルホン酸テトラエチルアンモニウム、<sup>20</sup> フマル酸テトラエチルアンモニウム、酒石酸テトラメチルアンモニウム、イタコン酸テトラエチルアンモニウム、メサコン酸テトラエチルアンモニウム、シトラコン酸テトラエチルアンモニウム、リング酸テトラメチルアンモニウム、グルタル酸テトラメチルアンモニウム；水酸化テトラエチルアンモニウム、塩化テトラエチルアンモニウム、臭化テトラエチルアンモニウム、沃化テトラエチルアンモニウム、<sup>30</sup> フッ化テトラエチルアンモニウム、硝酸テトラエチルアンモニウム、硫酸テトラエチルアンモニウム、硫酸水素テトラエチルアンモニウム、リン酸テトラエチルアンモニウム、炭酸テトラエチルアンモニウム、フェノールテトラエチルアンモニウム、酢酸テトラエチルアンモニウム、アジピン酸テトラエチルアンモニウム、アルギン酸テトラエチルアンモニウム、安息香酸テトラエチルアンモニウム、硫酸テトラエチルアンモニウム、クエン酸テトラエチルアンモニウム、<sup>40</sup> ギ酸テトラエチルアンモニウム、炭酸水素テトラエチルアンモニウム、フタル酸テトラエチルアンモニウム、サリチル酸テトラエチルアンモニウム、コハク酸テトラエチルアンモニウム、プロピオン酸テトラエチルアンモニウム、ブタン酸テトラエチルアンモニウム、ペントン酸テトラエチルアンモニウム、ヘキサン酸テトラエチルアンモニウム、ヘプタン酸テトラエチルアンモニウム、オクタン酸テトラエチルアンモニウム、ノナン酸テトラエチルアンモニウム、デカン酸テトラエチルアンモニウム、<sup>50</sup> シュウ酸テトラエチルアンモニウム、メチルマロン酸テトラエチルアンモニウム、セバシン酸テトラエチルアンモニウム、没食子酸テトラエチルアンモニウム、酪酸テトラエチルアンモニウム、メリット酸テトラエチルアンモニウム、アラキドン酸テトラエチルアンモニウム、シキミ酸テトラエチルアンモニウム、2-エチルヘキサン酸テトラエチルアンモニウム、オレイン酸テトラエチルアンモニウム、ステアリン酸テ

50

20

トラエチルアンモニウム、リノール酸テトラエチルアンモニウム、リノレイン酸テトラエチルアンモニウム、p-アミノ安息香酸テトラエチルアンモニウム、p-トルエンスルホン酸テトラエチルアンモニウム、ベンゼンスルホン酸テトラエチルアンモニウム、モノクロロ酢酸テトラエチルアンモニウム、ジクロロ酢酸テトラエチルアンモニウム、トリクロロ酢酸テトラエチルアンモニウム、トリフルオロ酢酸テトラエチルアンモニウム、マロン酸テトラエチルアンモニウム、スルホン酸テトラエチルアンモニウム、フマル酸テトラエチルアンモニウム、酒石酸テトラエチルアンモニウム、イタコン酸テトラエチルアンモニウム、メサコン酸テトラエチルアンモニウム、シトラコン酸テトラエチルアンモニウム、リング酸テトラエチルアンモニウム、グルタル酸テトラエチルアンモニウム；水酸化テトラプロピルアンモニウム、塩化テトラプロピルアンモニウム、臭化テトラプロピルアンモニウム、沃化テトラプロピルアンモニウム、フッ化テトラプロピルアンモニウム、硝酸テトラプロピルアンモニウム、硫酸テトラプロピルアンモニウム、硫酸水素テトラプロピルアンモニウム、<sup>20</sup> リン酸テトラプロピルアンモニウム、炭酸テトラプロピルアンモニウム、フェノールテトラプロピルアンモニウム、酢酸テトラプロピルアンモニウム、アジピン酸テトラプロピルアンモニウム、アルギン酸テトラプロピルアンモニウム、安息香酸テトラプロピルアンモニウム、硫酸テトラプロピルアンモニウム、クエン酸テトラプロピルアンモニウム、ギ酸テトラプロピルアンモニウム、炭酸水素テトラプロピルアンモニウム、フタル酸テトラプロピルアンモニウム、サリチル酸テトラプロピルアンモニウム、コハク酸テトラプロピルアンモニウム、マレイン酸テトラプロピルアンモニウム、プロピオン酸テトラプロピルアンモニウム、ブタン酸テトラプロピルアンモニウム、ペンタン酸テトラプロピルアンモニウム、ヘキサン酸テトラプロピルアンモニウム、ヘプタン酸テトラプロピルアンモニウム、オクタン酸テトラプロピルアンモニウム、ノナン酸テトラプロピルアンモニウム、デカン酸テトラプロピルアンモニウム、<sup>30</sup> シュウ酸テトラプロピルアンモニウム、メチルマロン酸テトラプロピルアンモニウム、セバシン酸テトラプロピルアンモニウム、没食子酸テトラプロピルアンモニウム、酪酸テトラプロピルアンモニウム、メリット酸テトラプロピルアンモニウム、アラキドン酸テトラプロピルアンモニウム、シキミ酸テトラプロピルアンモニウム、2-エチルヘキサン酸テトラプロピルアンモニウム、オレイン酸テトラプロピルアンモニウム、ステアリン酸テトラプロピルアンモニウム、リノール酸テトラプロピルアンモニウム、リノレイン酸テトラプロピルアンモニウム、p-アミノ安息香酸テトラプロピルアンモニウム、p-トルエンスルホン酸テトラプロピルアンモニウム、ベンゼンスルホン酸テトラプロピルアンモニウム、モノクロロ酢酸テトラプロピルアンモニウム、ジク

21

ロロ酢酸テトラプロピルアンモニウム、トリクロロ酢酸テトラプロピルアンモニウム、トリフルオロ酢酸テトラプロピルアンモニウム、マロン酸テトラプロピルアンモニウム、スルホン酸テトラプロピルアンモニウム、フマル酸テトラプロピルアンモニウム、酒石酸テトラプロピルアンモニウム、イタコン酸テトラプロピルアンモニウム、メサコン酸テトラプロピルアンモニウム、シトラコン酸テトラプロピルアンモニウム、リンゴ酸テトラプロピルアンモニウム、グルタル酸テトラプロピルアンモニウム；水酸化テトラブチルアンモニウム、塩化テトラブチルアンモニウム、臭化テトラブチルアンモニウム、沃化テトラブチルアンモニウム、フッ化テトラブチルアンモニウム、硝酸テトラブチルアンモニウム、硫酸テトラブチルアンモニウム、硫酸水素テトラブチルアンモニウム、リン酸テトラブチルアンモニウム、炭酸テトラブチルアンモニウム、フェノールテトラブチルアンモニウム、酢酸テトラブチルアンモニウム、アジピン酸テトラブチルアンモニウム、アルギン酸テトラブチルアンモニウム、安息香酸テトラブチルアンモニウム、硫酸テトラブチルアンモニウム、クエン酸テトラブチルアンモニウム、サリチル酸テトラブチルアンモニウム、コハク酸テトラブチルアンモニウム、マレイン酸テトラブチルアンモニウム、プロピオン酸テトラブチルアンモニウム、ブタン酸テトラブチルアンモニウム、ペンタン酸テトラブチルアンモニウム、ヘキサン酸テトラブチルアンモニウム、ヘプタン酸テトラブチルアンモニウム、オクタン酸テトラブチルアンモニウム、ノナン酸テトラブチルアンモニウム、デカノ酸テトラブチルアンモニウム、シュウ酸テトラブチルアンモニウム、メチルマロン酸テトラブチルアンモニウム、セバシン酸テトラブチルアンモニウム、没食子酸テトラブチルアンモニウム、酪酸テトラブチルアンモニウム、メリット酸テトラブチルアンモニウム、アラキドン酸テトラブチルアンモニウム、シキミ酸テトラブチルアンモニウム、2-エチルヘキサン酸テトラブチルアンモニウム、オレイン酸テトラブチルアンモニウム、ステアリン酸テトラブチルアンモニウム、リノール酸テトラブチルアンモニウム、リノレイン酸テトラブチルアンモニウム、p-アミノ安息香酸テトラブチルアンモニウム、p-トルエンスルホン酸テトラブチルアンモニウム、ベンゼンスルホン酸テトラブチルアンモニウム、モノクロロ酢酸テトラブチルアンモニウム、ジクロロ酢酸テトラブチルアンモニウム、トリクロロ酢酸テトラブチルアンモニウム、トリフルオロ酢酸テトラブチルアンモニウム、マロン酸テトラブチルアンモニウム、スルホン酸テトラブチルアンモニウム、フマル酸テトラブチルアンモニウム、酒石酸テトラブチルアンモニウム、イタコン酸テトラブチルアンモニウム、メサコン酸テトラブチルアンモニウム、シトラコン酸テトラブチルアンモニウム、リンゴ酸トリメ

10  
20  
30  
40  
50

22

アンモニウム、リンゴ酸テトラブチルアンモニウム、グルタル酸テトラブチルアンモニウム；水酸化トリメチルベンジルアンモニウム、塩化トリメチルベンジルアンモニウム、臭化トリメチルベンジルアンモニウム、沃化トリメチルベンジルアンモニウム、フッ化トリメチルベンジルアンモニウム、硝酸トリメチルベンジルアンモニウム、硫酸トリメチルベンジルアンモニウム、硫酸水素トリメチルベンジルアンモニウム、リン酸トリメチルベンジルアンモニウム、炭酸トリメチルベンジルアンモニウム、フェノールトリメチルベンジルアンモニウム、酢酸トリメチルベンジルアンモニウム、アジピン酸トリメチルベンジルアンモニウム、アルギン酸トリメチルベンジルアンモニウム、安息香酸トリメチルベンジルアンモニウム、硫酸トリメチルベンジルアンモニウム、クエン酸トリメチルベンジルアンモニウム、ギ酸トリメチルベンジルアンモニウム、炭酸水素トリメチルベンジルアンモニウム、フタル酸トリメチルベンジルアンモニウム、サリチル酸トリメチルベンジルアンモニウム、コハク酸トリメチルベンジルアンモニウム、マレイン酸トリメチルベンジルアンモニウム、プロピオン酸トリメチルベンジルアンモニウム、ブタン酸トリメチルベンジルアンモニウム、ペンタン酸トリメチルベンジルアンモニウム、ヘキサン酸トリメチルベンジルアンモニウム、ヘプタン酸トリメチルベンジルアンモニウム、オクタン酸トリメチルベンジルアンモニウム、ノナン酸トリメチルベンジルアンモニウム、デカノ酸トリメチルベンジルアンモニウム、シュウ酸トリメチルベンジルアンモニウム、メチルマロン酸トリメチルベンジルアンモニウム、セバシン酸トリメチルベンジルアンモニウム、没食子酸トリメチルベンジルアンモニウム、酪酸トリメチルベンジルアンモニウム、メリット酸トリメチルベンジルアンモニウム、アラキドン酸トリメチルベンジルアンモニウム、シキミ酸トリメチルベンジルアンモニウム、2-エチルヘキサン酸トリメチルベンジルアンモニウム、オレイン酸トリメチルベンジルアンモニウム、ステアリン酸トリメチルベンジルアンモニウム、リノール酸トリメチルベンジルアンモニウム、リノレイン酸トリメチルベンジルアンモニウム、p-アミノ安息香酸トリメチルベンジルアンモニウム、p-トルエンスルホン酸トリメチルベンジルアンモニウム、ベンゼンスルホン酸トリメチルベンジルアンモニウム、モノクロロ酢酸トリメチルベンジルアンモニウム、ジクロロ酢酸トリメチルベンジルアンモニウム、トリクロロ酢酸トリメチルベンジルアンモニウム、トリフルオロ酢酸トリメチルベンジルアンモニウム、マロン酸トリメチルベンジルアンモニウム、スルホン酸トリメチルベンジルアンモニウム、フマル酸トリメチルベンジルアンモニウム、酒石酸トリメチルベンジルアンモニウム、イタコン酸トリメチルベンジルアンモニウム、メサコン酸トリメチルベンジルアンモニウム、シトラコン酸トリメチルベンジルアンモニウム、リンゴ酸トリメ

チルベンジルアンモニウム、グルタル酸トリメチルベンジルアンモニウム；

【0022】水酸化エタノールアンモニウム、塩化エタノールアンモニウム、臭化エタノールアンモニウム、沃化エタノールアンモニウム、フッ化エタノールアンモニウム、硝酸エタノールアンモニウム、硫酸エタノールアンモニウム、硫酸水素エタノールアンモニウム、リン酸エタノールアンモニウム、炭酸エタノールアンモニウム、フェノールエタノールアンモニウム、酢酸エタノールアンモニウム、アジピン酸エタノールアンモニウム、アルギン酸エタノールアンモニウム、安息香酸エタノールアンモニウム、硫酸エタノールアンモニウム、クエン酸ジエタノールアンモニウム、ギ酸ジエタノールアンモニウム、炭酸水素ジエタノールアンモニウム、フタル酸ジエタノールアンモニウム、サリチル酸ジエタノールアンモニウム、コハク酸ジエタノールアンモニウム、マレイン酸ジエタノールアンモニウム、プロピオン酸ジエタノールアンモニウム、ブタン酸ジエタノールアンモニウム、ペ

10

20

30

40

50

アジピン酸ジエタノールアンモニウム、アルギン酸ジエタノールアンモニウム、安息香酸ジエタノールアンモニウム、硫酸ジエタノールアンモニウム、クエン酸ジエタノールアンモニウム、ギ酸ジエタノールアンモニウム、炭酸水素ジエタノールアンモニウム、フタル酸ジエタノールアンモニウム、サリチル酸ジエタノールアンモニウム、コハク酸ジエタノールアンモニウム、マレイン酸ジエタノールアンモニウム、プロピオン酸ジエタノールアンモニウム、ブタン酸ジエタノールアンモニウム、ペタン酸ジエタノールアンモニウム、ヘキサン酸ジエタノールアンモニウム、ヘプタン酸ジエタノールアンモニウム、オクタン酸ジエタノールアンモニウム、ノナン酸ジエタノールアンモニウム、デカン酸ジエタノールアンモニウム、デカノール酸ジエタノールアンモニウム、リノール酸ジエタノールアンモニウム、リノレイン酸ジエタノールアンモニウム、p-アミノ安息香酸ジエタノールアンモニウム、p-トルエンスルホン酸ジエタノールアンモニウム、ベンゼンスルホン酸ジエタノールアンモニウム、モノクロロ酢酸ジエタノールアンモニウム、ジクロロ酢酸ジエタノールアンモニウム、トリクロロ酢酸ジエタノールアンモニウム、トリフルオロ酢酸ジエタノールアンモニウム、マロン酸ジエタノールアンモニウム、スルホン酸ジエタノールアンモニウム、フマル酸ジエタノールアンモニウム、酒石酸ジエタノールアンモニウム、イタコン酸ジエタノールアンモニウム、メサコン酸ジエタノールアンモニウム、シトラコン酸ジエタノールアンモニウム、リンゴ酸ジエタノールアンモニウム、グルタル酸ジエタノールアンモニウム；水酸化トリエタノールアンモニウム、塩化トリエタノールアンモニウム、臭化トリエタノールアンモニウム、沃化トリエタノールアンモニウム、フッ化トリエタノールアンモニウム、硝酸トリエタノールアンモニウム、硫酸トリエタノールアンモニウム、硫酸水素トリエタノールアンモニウム、リン酸トリエタノールアンモニウム、炭酸トリエタノールアンモニウム、フェノールトリエタノールアンモニウム、酢酸トリエタノールアンモニウム、アジピン酸トリエタノールアンモニウム、アルギン酸トリエタノールアンモニウム、安息香酸トリエタノールアンモニウム、硫酸トリエタノールアンモニウム、クエン酸トリエタノールアンモニウム、ギ酸トリエタノールアンモニウム、炭酸水素トリエタノールアンモニウム、フタル酸トリエタノールアンモニウム、サリチル酸トリエタノールアンモニウム、コハク酸トリエタノールアンモニウム、

25

ニウム、マレイン酸トリエタノールアンモニウム、プロピオン酸トリエタノールアンモニウム、ブタン酸トリエタノールアンモニウム、ペンタン酸トリエタノールアンモニウム、ヘキサン酸トリエタノールアンモニウム、ヘプタン酸トリエタノールアンモニウム、オクタン酸トリエタノールアンモニウム、ノナン酸トリエタノールアンモニウム、デカン酸トリエタノールアンモニウム、シユウ酸トリエタノールアンモニウム、メチルマロン酸トリエタノールアンモニウム、セバシン酸トリエタノールアンモニウム、没食子酸トリエタノールアンモニウム、酪酸トリエタノールアンモニウム、メリット酸トリエタノールアンモニウム、アラキドン酸トリエタノールアンモニウム、シキミ酸トリエタノールアンモニウム、2-エチルヘキサン酸トリエタノールアンモニウム、オレイン酸トリエタノールアンモニウム、ステアリン酸トリエタノールアンモニウム、リノール酸トリエタノールアンモニウム、リノレイン酸トリエタノールアンモニウム、p-アミノ安息香酸トリエタノールアンモニウム、p-トルエンスルホン酸トリエタノールアンモニウム、ベンゼンスルホン酸トリエタノールアンモニウム、モノクロロ酢酸トリエタノールアンモニウム、ジクロロ酢酸トリエタノールアンモニウム、トリクロロ酢酸トリエタノールアンモニウム、マロン酸トリエタノールアンモニウム、スルホン酸トリエタノールアンモニウム、フマル酸トリエタノールアンモニウム、酒石酸トリエタノールアンモニウム、イタコン酸トリエタノールアンモニウム、メサコン酸トリエタノールアンモニウム、シトラコン酸トリエタノールアンモニウム、リンゴ酸トリエタノールアンモニウム、グルタル酸トリエタノールアンモニウムなどを挙げることができ、特にテトラアルキルアンモニウムハイドロオキサイドが最も好ましい。これらは1種あるいは2種以上を同時に使用しても良い。

【0023】金属キレート触媒としては、例えば、トリエトキシ・モノ(アセチルアセトナート)チタン、トリ-n-プロポキシ・モノ(アセチルアセトナート)チタン、トリ-i-プロポキシ・モノ(アセチルアセトナート)チタン、トリ-n-ブトキシ・モノ(アセチルアセトナート)チタン、トリ-sec-ブトキシ・モノ(アセチルアセトナート)チタン、トリ-t-ブトキシ・モノ(アセチルアセトナート)チタン、ジエトキシ・ビス(アセチルアセトナート)チタン、ジ-n-プロポキシ・ビス(アセチルアセトナート)チタン、ジ-i-プロポキシ・ビス(アセチルアセトナート)チタン、ジ-n-ブトキシ・ビス(アセチルアセトナート)チタン、ジ-sec-ブトキシ・ビス(アセチルアセトナート)チタン、ジ-t-ブトキシ・ビス(アセチルアセトナート)チタン、モノエトキシ・トリス(アセチルアセトナート)チタン、モノ-n-プロポキシ・トリス(アセチルアセトナート)チタン、モノ-i-プロポキシ・トリス(アセチルアセトナート)チタン、モノ-sec-ブトキシ・トリス(アセチルアセトナート)チタン、モノ-t-ブトキシ・トリス(アセチルアセトナート)チタン、テトラキス(アセチルアセトナート)チタン、モノ(アセチルアセトナート)トリス(アセチルアセトナート)チタン、ビス(アセチルアセトナート)ビス(アセチルアセトナート)チタン、トリス(アセチルアセトナート)モノ(アセチルアセトナート)チタンなどのチタンキレート化合物；トリエトキシ・モノ(アセチルアセトナート)ジルコニウム、トリ-n-プロポキシ・モノ(アセチルアセトナート)ジルコニウム、トリ-i-プロポキシ・モノ(アセチルアセトナート)ジルコニウム、トリ-n-ブトキシ・モノ(アセチルアセトナート)ジルコニウム、トリ-sec-ブトキシ・モノ(アセチルアセトナート)ジルコニウム、トリ-t-ブトキシ・モノ(アセチルアセトナート)ジルコニウム、ジエトキシ・ビス(アセチルアセトナート)ジルコニウム、ジ-n-プロポキシ・ビス(アセチルアセトナート)ジルコニウム、ジ-i-プロポキシ・ビス(アセチルアセトナート)ジルコニウム、ジ-n-ブトキシ・ビス(アセチルアセトナート)ジルコニウム、ジ-sec-ブトキシ・ビス(アセチルアセトナート)ジルコニウム、ジ-t-ブトキシ・ビス(アセチルアセトナート)ジルコニウム、モノエトキシ・トリス(アセチルアセトナート)ジルコニウム、モノ-n-プロポキシ・トリス(アセチルアセトナート)ジルコニウム、モノ-i-プロポキシ・トリス(アセチルアセトナート)ジルコニウム、モノ-t-ブトキシ・トリス(アセチルアセトナート)ジルコニウム。

50

26

ス(アセチルアセトナート)チタン、モノ-n-ブトキシ・トリス(アセチルアセトナート)チタン、モノ-sec-ブトキシ・トリス(アセチルアセトナート)チタン、モノ-t-ブトキシ・トリス(アセチルアセトナート)チタン、テトラキス(アセチルアセトナート)チタン、トリエトキシ・モノ(エチルアセトアセテート)チタン、トリ-n-プロポキシ・モノ(エチルアセトアセテート)チタン、トリ-i-プロポキシ・モノ(エチルアセトアセテート)チタン、トリ-n-ブトキシ・モノ(エチルアセトアセテート)チタン、トリ-sec-ブトキシ・モノ(エチルアセトアセテート)チタン、トリ-t-ブトキシ・モノ(エチルアセトアセテート)チタン、ジエトキシ・ビス(エチルアセトアセテート)チタン、ジ-n-プロポキシ・ビス(エチルアセトアセテート)チタン、ジ-i-プロポキシ・ビス(エチルアセトアセテート)チタン、ジ-sec-ブトキシ・ビス(エチルアセトアセテート)チタン、ジ-t-ブトキシ・ビス(エチルアセトアセテート)チタン、モノエトキシ・トリス(エチルアセトアセテート)チタン、モノ-n-プロポキシ・トリス(エチルアセトアセテート)チタン、モノ-i-プロポキシ・トリス(エチルアセトアセテート)チタン、モノ-sec-ブトキシ・トリス(エチルアセトアセテート)チタン、モノ-t-ブトキシ・トリス(エチルアセトアセテート)チタン、テトラキス(エチルアセトアセテート)チタン、モノ(アセチルアセトナート)トリス(エチルアセトアセテート)チタン、ビス(アセチルアセトナート)ビス(エチルアセトアセテート)チタン、トリス(アセチルアセトナート)モノ(エチルアセトアセテート)チタンなどのチタンキレート化合物；トリエトキシ・モノ(アセチルアセトナート)ジルコニウム、トリ-n-プロポキシ・モノ(アセチルアセトナート)ジルコニウム、トリ-i-プロポキシ・モノ(アセチルアセトナート)ジルコニウム、トリ-n-ブトキシ・モノ(アセチルアセトナート)ジルコニウム、トリ-sec-ブトキシ・モノ(アセチルアセトナート)ジルコニウム、トリ-t-ブトキシ・モノ(アセチルアセトナート)ジルコニウム、ジエトキシ・ビス(アセチルアセトナート)ジルコニウム、ジ-n-プロポキシ・ビス(アセチルアセトナート)ジルコニウム、ジ-i-プロポキシ・ビス(アセチルアセトナート)ジルコニウム、ジ-n-ブトキシ・ビス(アセチルアセトナート)ジルコニウム、ジ-sec-ブトキシ・ビス(アセチルアセトナート)ジルコニウム、ジ-t-ブトキシ・ビス(アセチルアセトナート)ジルコニウム、モノエトキシ・トリス(アセチルアセトナート)ジルコニウム、モノ-n-プロポキシ・トリス(アセチルアセトナート)ジルコニウム、モノ-i-プロポキシ・トリス(アセチルアセトナート)ジルコニウム、モノ-t-ブトキシ・トリス(アセチルアセトナート)ジルコニウム。

27

ニウム、モノ-n-ブトキシ・トリス(アセチルアセトナート)ジルコニウム、モノ-sec-ブトキシ・トリス(アセチルアセトナート)ジルコニウム、モノ-t-ブトキシ・トリス(アセチルアセトナート)ジルコニウム、テトラキス(アセチルアセトナート)ジルコニウム、トリエトキシ・モノ(エチルアセトアセテート)ジルコニウム、トリ-n-プロポキシ・モノ(エチルアセトアセテート)ジルコニウム、トリ-i-プロポキシ・モノ(エチルアセトアセテート)ジルコニウム、トリ-n-ブトキシ・モノ(エチルアセトアセテート)ジルコニウム、トリ-sec-ブトキシ・モノ(エチルアセトアセテート)ジルコニウム、トリ-t-ブトキシ・モノ(エチルアセトアセテート)ジルコニウム、ジエトキシ・ビス(エチルアセトアセテート)ジルコニウム、ジ-n-プロポキシ・ビス(エチルアセトアセテート)ジルコニウム、ジ-i-プロポキシ・ビス(エチルアセトアセテート)ジルコニウム、ジ-n-ブトキシ・ビス(エチルアセトアセテート)ジルコニウム、ジ-sec-ブトキシ・ビス(エチルアセトアセテート)ジルコニウム、ジ-t-ブトキシ・ビス(エチルアセトアセテート)ジルコニウム、モノエトキシ・トリス(エチルアセトアセテート)ジルコニウム、モノ-n-ブロポキシ・トリス(エチルアセトアセテート)ジルコニウム、モノ-i-ブロポキシ・トリス(エチルアセトアセテート)ジルコニウム、モノ-n-ブトキシ・トリス(エチルアセトアセテート)ジルコニウム、モノ-sec-ブトキシ・トリス(エチルアセトアセテート)ジルコニウム、モノ-t-ブトキシ・トリス(エチルアセトアセテート)ジルコニウム、テトラキス(エチルアセトナート)アルミニウム、トリス(エチルアセトアセテート)ジルコニウム、ビス(アセチルアセトナート)ビス(エチルアセトアセテート)ジルコニウム、トリス(アセチルアセトナート)モノ(エチルアセトアセテート)ジルコニウムなどのジルコニウムキレート化合物；トリス(アセチルアセトナート)アルミニウム、トリス(エチルアセトアセテート)アルミニウムなどのアルミニウムキレート化合物；などを挙げることができ、好ましくはチタンまたはアルミニウムのキレート化合物、特に好ましくはチタンのキレート化合物を挙げることができる。これらの金属キレート触媒は、1種あるいは2種以上を同時に使用しても良い。

【0024】酸触媒としては、例えば、例えば、塩酸、硝酸、硫酸、フッ酸、リン酸、ホウ酸、シュウ酸などの無機酸；酢酸、プロピオン酸、ブタン酸、ペンタン酸、ヘキサン酸、ヘプタン酸、オクタン酸、ノナン酸、デカノン酸、シュウ酸、マレイン酸、メチルマロン酸、アジピン酸、セバシン酸、没食子酸、酪酸、メリット酸、アラキドン酸、シキミ酸、2-エチルヘキサン酸、オレイン酸、ステアリン酸、リノール酸、リノレイン酸、サリチ

50

(15) 28

ル酸、安息香酸、p-アミノ安息香酸、p-トルエンスルホン酸、ベンゼンスルホン酸、モノクロロ酢酸、ジクロロ酢酸、トリクロロ酢酸、トリフルオロ酢酸、ギ酸、マロン酸、スルホン酸、タル酸、フマル酸、クエン酸、酒石酸、コハク酸、フマル酸、イタコン酸、メサコン酸、シトラコン酸、リンゴ酸、グルタル酸の加水分解物、無水マレイン酸の加水分解物、無水タル酸の加水分解物などの有機酸を挙げることができ、有機カルボン酸をより好ましい例として挙げができる。これらの酸触媒は、1種あるいは2種以上を同時に使用してもよい。

10

【0025】上記触媒の使用量は、化合物(1)～(3)中のR<sup>1</sup>O-基、R<sup>2</sup>O-基、R<sup>4</sup>O-基およびR<sup>5</sup>O-基で表される基の総量1モルに対して、通常、0.00001～10モル、好ましくは0.00005～5モルである。触媒の使用量が上記範囲内であれば、反応中のポリマーの析出やゲル化の恐れが少ない。また、本発明において、化合物(1)～(3)を加水分解するときの温度は通常0～100℃、好ましくは15～80℃である。

20

【0026】なお、化合物(1)～(3)を完全加水分解縮合物に換算したときに、化合物(2)は、化合物(1)～(3)の総量中、5～75重量%、好ましくは10～70重量%、さらに好ましくは15～70重量%である。また、化合物(1)および/または(3)は、化合物(1)～(3)の総量中、95～25重量%、好ましくは90～30重量%、さらに好ましくは85～30重量%である。化合物(2)が、化合物(1)～(3)の総量中、5～75重量%であることが、得られる塗膜の弾性率が高く、かつ低誘電性に特に優れる。こ

こで、本発明において、完全加水分解縮合物とは、化合物(1)～(3)中のR<sup>1</sup>O-基、R<sup>2</sup>O-基、R<sup>4</sup>O-基およびR<sup>5</sup>O-基が100%加水分解してSiOH基となり、さらに完全に縮合してシロキサン構造となつたものをいう。また、(A)および(B)成分としては、得られる組成物の貯蔵安定性がより優れるので、化合物(1)および化合物(2)の加水分解縮合物であることが好ましい。

30

【0027】膜形成用組成物中の(B)成分の使用量は、(A)成分100重量部(完全加水分解縮合物換算)に対して5～2000重量部であり、より好ましくは7～1800重量部である。(B)成分の添加量が5重量部未満であると塗膜のクラック耐性が不十分である場合があり、2000重量部を超えると比誘電率の温度依存性が悪化する場合がある。

【0028】(C)溶媒  
本発明の膜形成用組成物は、(A)成分と(B)成分を、通常、(C)下記一般式(4)で表される溶剤

R<sup>15</sup>O(R<sup>17</sup>O)<sub>n</sub>R<sup>16</sup> ······ (4)

(R<sup>15</sup>およびR<sup>16</sup>は、それぞれ独立して水素原子、炭素



31

3-メトキシブチル、酢酸メチルベンチル、酢酸2-エチルブチル、酢酸2-エチルヘキシリ、酢酸ベンジル、酢酸シクロヘキシリ、酢酸メチルシクロヘキシリ、酢酸n-ノニル、アセト酢酸メチル、アセト酢酸エチル、酢酸メトキシトリグリコール、プロピオン酸エチル、プロピオン酸n-ブチル、プロピオン酸i-アミル、シェウ酸ジエチル、シェウ酸ジ-n-ブチル、乳酸メチル、乳酸エチル、乳酸n-ブチル、乳酸n-アミル、マロン酸ジエチル、フタル酸ジメチル、フタル酸ジエチルなどのエステル系溶媒；N-メチルホルムアミド、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジエチルホルムアミド、アセトアミド、N-メチルアセトアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、N-メチルプロピオンアミド、N-メチルピロリドンなどの含窒素系溶媒；硫化ジメチル、硫化ジエチル、チオフェン、テトラヒドロチオフェン、ジメチルスルホキシド、スルホラン、1,3-ブロパンスルトンなどの含硫黄系溶媒などを挙げることができる。これらは、1種あるいは2種以上を混合して使用することができる。

【0031】その他の添加剤

本発明で得られる膜形成用組成物には、さらにβ-ジケトン、コロイド状シリカ、コロイド状アルミナ、有機ポリマー、界面活性剤、シランカップリング剤、ラジカル発生剤、トリアゼン化合物、窒素オニウム塩化合物などの成分を添加してもよい。

【0032】β-ジケトンとしては、アセチルアセトン、2,4-ヘキサンジオン、2,4-ヘプタンジオン、3,5-ヘプタンジオン、2,4-オクタンジオン、3,5-オクタンジオン、2,4-ノナンジオン、3,5-ノナンジオン、5-メチル-2,4-ヘキサンジオン、2,2,6,6-テトラメチル-3,5-ヘプタンジオン、1,1,1,5,5,5-ヘキサフルオロ-2,4-ヘプタンジオンなどを挙げることができ、より好ましくはアセチルアセトン、2,4-ヘキサンジオン、2,4-ヘプタンジオン、3,5-ヘプタンジオンである。これらは1種あるいは2種以上を同時に使用しても良い。

【0033】コロイド状シリカとは、例えば、高純度の無水ケイ酸を前記親水性有機溶媒に分散した分散液であり、通常、平均粒径が5～30nm、好ましくは10～20nm、固形分濃度が10～40重量%程度のものである。このような、コロイド状シリカとしては、例えば、日産化学工業（株）製、メタノールシリカゾルおよびイソプロパノールシリカゾル；触媒化成工業（株）製、オスカルなどが挙げられる。コロイド状アルミナとしては、日産化学工業（株）製のアルミナゾル520、同100、同200；川研ファインケミカル（株）製のアルミナクリアーゾル、アルミナゾル10、同132などが挙げられる。有機ポリマーとしては、例えば、糖鎖構造を有する化合物、ビニルアミド系重合体、（メタ）

10

20

30

40

50

32

アクリル系重合体、芳香族ビニル化合物、デンドリマー、ポリイミド、ポリアミック酸、ポリアリーレン、ポリアミド、ポリキノキサリン、ポリオキサジアゾール、フッ素系重合体、ポリアルキレンオキサイド構造を有する化合物などを挙げることができる。

【0034】ポリアルキレンオキサイド構造を有する化合物としては、ポリメチレンオキサイド構造、ポリエチレンオキサイド構造、ポリプロピレンオキサイド構造、ポリテトラメチレンオキサイド構造、ポリブチレンオキシド構造などが挙げられる。具体的には、ポリオキシメチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンステロールエーテル、ポリオキシエチレンラノリン誘導体、アルキルフェノールホルマリン総合物の酸化エチレン誘導体、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンブロックコポリマー、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンアルキルエーテルなどのエーテル型化合物、ポリオキシエチレングリセリン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビトル脂肪酸エステル、ポリオキシエチレン脂肪酸アルカノールアミド硫酸塩などのエーテルエステル型化合物、ポリエチレングリコール脂肪酸エステル、エチレングリコール脂肪酸エステル、脂肪酸モノグリセリド、ポリグリセリン脂肪酸エステル、ソルビタン脂肪酸エステル、プロピレングリコール脂肪酸エステル、ショ糖脂肪酸エステルなどのエーテルエステル型化合物などを挙げができる。ポリオキシチレンポリオキシプロピレンブロックコポリマーとしては下記のようなブロック構造を有する化合物が挙げられる。

- (X) j - (Y) k -

- (X) j - (Y) k - (X) l -

(式中、Xは-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O-で表される基を、Yは-CH<sub>2</sub>CH(CH<sub>3</sub>)O-で表される基を示し、jは1～90、kは10～99、lは0～90の数を示す)

これらの中で、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンブロックコポリマー、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレングリセリン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビトル脂肪酸エステル、などのエーテル型化合物をより好ましい例として挙げができる。これらは1種あるいは2種以上を同時に使用しても良い。

【0035】界面活性剤としては、例えば、ノニオン系界面活性剤、アニオン系界面活性剤、カチオン系界面活性剤、両性界面活性剤などが挙げられ、さらには、フッ素系界面活性剤、シリコーン系界面活性剤、ポリアルキレンオキシド系界面活性剤、ポリ(メタ)アクリレート系界面活性剤などを挙げることができ、好ましくはフッ

33

素系界面活性剤、シリコーン系界面活性剤を挙げることができる。

【0036】フッ素系界面活性剤としては、例えば1, 1, 2, 2-テトラフロロオクチル(1, 1, 2, 2-テトラフロロプロピル)エーテル、1, 1, 2, 2-テトラフロロオクチルヘキシルエーテル、オクタエチレングリコールジ(1, 1, 2, 2-テトラフロロブチル)エーテル、ヘキサエチレングリコール(1, 1, 2, 2, 3, 3-ヘキサフロロベンチル)エーテル、オクタプロピレングリコールジ(1, 1, 2, 2-テトラフロロブチル)エーテル、ヘキサブロピレングリコールジ(1, 1, 2, 2, 3, 3-ヘキサフロロベンチル)エーテル、パーフロロドデシルスルホン酸ナトリウム、1, 1, 2, 2, 8, 8, 9, 9, 10, 10-デカフロロドデカン、1, 1, 2, 2, 3, 3-ヘキサフロロデカン、N-[3-(パフルオロオクタンスルホニアミド)プロピル]-N, N'-ジメチル-N-カルボキシメチレンアンモニウムベタイン、パフルオロアルキルスルホンアミドプロピルトリメチルアンモニウム塩、パフルオロアルキル-N-エチルスルホニルグリシン塩、リン酸ビス(N-パフルオロオクチルスルホニル-N-エチルアミノエチル)、モノパフルオロアルキルエチルリン酸エステル等の末端、主鎖および側鎖の少なくとも何れかの部位にフルオロアルキルまたはフルオロアルキレン基を有する化合物からなるフッ素系界面活性剤を挙げることができる。また、市販品としてはメガファックF142D、同F172、同F173、同F183(以上、大日本インキ化学工業(株)製)、エフトップEF301、同303、同352(新秋田化成(株)製)、フロラードFC-430、同FC-431(住友スリーエム(株)製)、アサヒガードAG710、サーフロンS-382、同SC-101、同SC-102、同SC-103、同SC-104、同SC-105、同SC-106(旭硝子(株)製)、BM-1000、BM-1100(裕商(株)製)、NBX-15(株)ネオス)などの名称で市販されているフッ素系界面活性剤を挙げることができる。これらの中でも、上記メガファックF172、BM-1000、BM-1100、NBX-15が特に好ましい。

【0037】シリコーン系界面活性剤としては、例えばSH7PA、SH21PA、SH30PA、ST94PA(いずれも東レ・ダウコーニング・シリコーン(株)製などを用いることが出来る。これらの中でも、上記SH28PA、SH30PAが特に好ましい。界面活性剤の使用量は、(A)成分(完全加水分解縮合物)に対して通常0.0001~10重量部である。これらは1種あるいは2種以上を同時に使用しても良い。

【0038】シランカップリング剤としては、例えば3-グリシジロキシプロピルトリメトキシシラン、3-アミノグリシジロキシプロピルトリエトキシシラン、3-

34

メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、3-グリシジロキシプロピルメチルジメトキシシラン、1-メタクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン、3-アミノプロピルトリメトキシシラン、3-アミノプロピルトリエトキシシラン、2-アミノプロピルトリメトキシシラン、2-アミノプロピルトリエトキシシラン、N-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピルメチルジメトキシシラン、3-ウレイドプロピルトリメトキシシラン、3-ウレイドプロピルトリエトキシシラン、N-エトキシカルボニル-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-エトキシカルボニル-3-アミノプロピルトリエトキシシラン、N-トリエトキシリルプロピルトリエチレントリアミン、N-トリエトキシリルプロピルトリエチレントリアミン、10-トリメトキシリル-1, 4, 7-トリアザデカン、10-トリエトキシリル-1, 4, 7-トリアザデカン、9-トリメトキシリル-3, 6-ジアザノニルアセテート、9-トリエトキシリル-3, 6-ジアザノニルアセテート、N-ベンジル-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-ベンジル-3-アミノプロピルトリエトキシシラン、N-フェニル-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-フェニル-3-アミノプロピルトリエトキシシラン、N-ビス(オキシエチレン)-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-ビス(オキシエチレン)-3-アミノプロピルトリエトキシシランなどが挙げられる。これらは1種あるいは2種以上を同時に使用しても良い。

【0039】ラジカル発生剤としては、例えばイソブチリルパーオキサイド、 $\alpha$ 、 $\alpha'$ ビス(ネオデカノイルパーオキシ)ジイソプロピルベンゼン、クミルパーオキシネオデカノエート、ジ-nプロピルパーオキシジカーボネット、ジイソプロピルパーオキシジカーボネット、1, 1, 3, 3-テトラメチルブチルパーオキシネオデカノエート、ビス(4-t-ブチルシクロヘキシル)パーオキシジカーボネット、1-シクロヘキシル-1-メチルエチルパーオキシネオデカノエート、ジ-2-エトキシエチルパーオキシジカーボネット、ジ(2-エチルヘキシルパーオキシ)ジカーボネット、t-ヘキシルパーオキシネオデカノエート、ジメトキブチルパーオキシジカーボネット、ジ(3-メチル-3-メトキシブチルパーオキシ)ジカーボネット、t-ブチルパーオキシネオデカノエート、2, 4-ジクロロベンゾイルパーオキサイド、t-ヘキシルパーオキシビラート、t-ブチルパーオキシビラート、3, 5, 5-トリメチルヘキサンパーオキサイド、オクタノイルパーオキサイド、ラウロイルパーオキサイド、ステアロイルパーオキサイド、1, 1, 3, 3-テトラメチルブチルパーオキシ2-エチルヘキサノエート、スクシニックパーオキサイド、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ(2-エチルヘ

35

サノイルパーオキシ)ヘキサン、1-シクロヘキシル-1-メチルエチルパーオキシ2-エチルヘキサノエート、t-ヘキシルパーオキシ2-エチルヘキサノエート、t-ブチルパーオキシ2-エチルヘキサノエート、m-トルオイルアンドベンゾイルパーオキサイド、ベンゾイルパーオキサイド、t-ブチルパーオキシソブチレート、ジ-t-ブチルパーオキシ-2-メチルシクロヘキサン、1, 1-ビス(t-ヘキシルパーオキシ)-3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサン、1, 1-ビス(t-ヘキシルパーオキシ)シクロヘキサン、1, 1-ビス(t-ブチルパーオキシ)-3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサン、1, 1-ビス(t-ブチルパーオキシ)シクロヘキサン、2, 2-ビス(4, 4-ジ-t-ブチルパーオキシシクロヘキシル)プロパン、1, 1-ビス(t-ブチルパーオキシ)シクロデカン、t-ヘキシルパーオキシイソプロピルモノカーボネート、t-ブチルパーオキシマレイン酸、t-ブチルパーオキシ-3, 3, 5-トリメチルヘキサノエート、t-ブチルパーオキシラウレート、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ(m-トルオイルパーオキシ)ヘキサン、t-ブチルパーオキシイソプロピルモノカーボネート、t-ブチルパーオキシ2-エチルヘキシルモノカーボネート、t-ヘキシルパーオキシベンゾエート、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ(n-ブチル-4, 4-ビス(t-ブチルパーオキシ)バレレート、ジ-t-ブチルパーオキシソフタレート、 $\alpha$ 、 $\alpha'$ ビス(t-ブチルパーオキシ)ジイソプロピルベンゼン、ジクミルパーオキサイド、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ(t-ブチルパーオキシ)ヘキサン、t-ブチルクミルパーオキサイド、ジ-t-ブチルパーオキサイド、p-メンタンヒドロパーオキサイド、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ(t-ブチルパーオキシ)ヘキシン-3、ジイソプロピルベンゼンヒドロパーオキサイド、t-ブチルトリメチルシリルパーオキサイド、1, 1, 3, 3-テトラメチルブチルヒドロパーオキサイド、クメンヒドロパーオキサイド、t-ヘキシルヒドロパーオキサイド、t-ブチルヒドロパーオキサイド、2, 3-ジメチル-2, 3-ジフェニルブタン等を挙げることができる。ラジカル発生剤の配合量は、重合体100重量部に対し、0.1~10重量部が好ましい。これらは1種あるいは2種以上を同時に使用しても良い。

【0040】トリアゼン化合物としては、例えば、1, 2-ビス(3, 3-ジメチルトリアゼニル)ベンゼン、1, 3-ビス(3, 3-ジメチルトリアゼニル)ベンゼン、1, 4-ビス(3, 3-ジメチルトリアゼニル)ベンゼン、ビス(3, 3-ジメチルトリアゼニルフェニル)エーテル、ビス(3, 3-ジメチルトリアゼニルフ

10

20

30

40

50

36

エニル)メタン、ビス(3, 3-ジメチルトリアゼニルフェニル)スルホン、ビス(3, 3-ジメチルトリアゼニルフェニル)スルフィド、2, 2-ビス[4-(3, 3-ジメチルトリアゼニルフェノキシ)フェニル]-1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロプロパン、2, 2-ビス[4-(3, 3-ジメチルトリアゼニルフェノキシ)フェニル]プロパン、1, 3, 5-トリス(3, 3-ジメチルトリアゼニル)ベンゼン、2, 7-ビス(3, 3-ジメチルトリアゼニル)-9, 9-ビス[4-(3, 3-ジメチルトリアゼニル)フェニル]フルオレン、2, 7-ビス(3, 3-ジメチルトリアゼニル)-9, 9-ビス[3-メチル-4-(3, 3-ジメチルトリアゼニル)フェニル]フルオレン、2, 7-ビス(3, 3-ジメチルトリアゼニル)フルオレン、2, 7-ビス[3-フェニル-4-(3, 3-ジメチルトリアゼニル)フェニル]フルオレン、2, 7-ビス(3, 3-ジメチルトリアゼニル)-9, 9-ビス[3-プロペニル-4-(3, 3-ジメチルトリアゼニル)フェニル]フルオレン、2, 7-ビス(3, 3-ジメチルトリアゼニル)-9, 9-ビス[3-フルオロ-4-(3, 3-ジメチルトリアゼニル)フェニル]フルオレン、2, 7-ビス(3, 3-ジメチルトリアゼニル)-9, 9-ビス[3-トリフォルオメチル-4-(3, 3-ジメチルトリアゼニル)フェニル]フルオレンなどが挙げられる。これらは1種あるいは2種以上を同時に使用しても良い。窒素オニウム塩化合物としては、例えば、前記にあげた(A)成分の製造時に使用するものと同様の化合物を挙げができる。

【0041】このようにして得られる本発明の組成物の全固形分濃度は、好ましくは、2~30重量%であり、使用目的に応じて適宜調整される。組成物の全固形分濃度が2~30重量%であると、塗膜の膜厚が適當な範囲となり、保存安定性もより優れるものである。なお、この全固形分濃度の調整は、必要であれば、濃縮および上記(C)成分による希釈によって行われる。

【0042】本発明の組成物を、シリコンウエハ、SiO<sub>2</sub>ウエハ、SiNウエハなどの基材に塗布する際には、スピンドルコート、浸漬法、ロールコート法、スプレー法などの塗装手段が用いられる。この際の膜厚は、乾燥膜厚として、1回塗りで厚さ0.05~2.5 μm程度、2回塗りでは厚さ0.1~5.0 μm程度の塗膜を形成することができる。その後、常温で乾燥するか、あるいは80~600℃程度の温度で、通常、5~240分程度加熱して乾燥することにより、ガラス質または巨大高分子の絶縁膜を形成することができる。この際の加熱方法としては、ホットプレート、オーブン、ファーネスなどを使用することが出来、加熱雰囲気としては、大

37

気下、窒素雰囲気、アルゴン雰囲気、真空中、酸素濃度をコントロールした減圧下などで行うことができる。また、電子線や紫外線を照射することによっても塗膜を形成させることができる。また、上記塗膜の硬化速度を制御するため、必要に応じて、段階的に加熱したり、窒素、空気、酸素、減圧などの雰囲気を選択することができる。さらに、本発明のシリカ系膜の比誘電率は、通常、3.2~1.2、好ましくは3.1~1.8、さらに好ましくは3.0~2.0である。

【0043】このようにして得られる層間絶縁膜は、塗膜の比誘電率の温度依存が少なく、クラック耐性や機械的強度に優れることから、LSI、システムLSI、DRAM、SDRAM、RDRAM、D-RDRAMなどの半導体素子用層間絶縁膜やエッチングストッパー膜やCMPストッパー膜、半導体素子の表面コート膜などの保護膜、多層レジストを用いた半導体作製工程の中間層、多層配線基板の層間絶縁膜、液晶表示素子用の保護膜や絶縁膜などの用途に有用である。

#### 【0044】

【実施例】以下、本発明を実施例を挙げてさらに具体的に説明する。ただし、以下の記載は、本発明の態様例を概括的に示すものであり、特に理由なく、かかる記載により本発明は限定されるものではない。なお、実施例および比較例中の部および%は、特記しない限り、それぞれ重量部および重量%であることを示している。また、各種の評価は、次のようにして行なった。

#### 【0045】慣性半径

下記条件によるゲルバーミエーションクロマトグラフィー(GPC) (屈折率、粘度、光散乱測定) 法により測定した。

試料溶液：シラン化合物の加水分解縮合物を、固体分濃度が0.25%となるように、10mMのLiBrを含むメタノールで希釈し、GPC(屈折率、粘度、光散乱測定)用試料溶液とした。

装置：東ソー(株)製、GPCシステム モデル GPC-8020

東ソー(株)製、カラム Alpha 5000/3000

ビスコテック社製、粘度検出器および光散乱検出器

モデル T-60 デュアルメーター

キャリア溶液：10mMのLiBrを含むメタノール  
キャリア送液速度：1ml/min

カラム温度：40°C

#### 【0046】重量平均分子量(Mw)

下記条件によるゲルバーミエーションクロマトグラフィー(GPC)法により測定した。

試料：テトラヒドロフランを溶媒として使用し、加水分解縮合物1gを、100ccのテトラヒドロフランに溶解して調製した。

標準ポリスチレン：米国プレッシャーケミカル社製の標

50

38

準ポリスチレンを使用した。

装置：米国ウォーターズ社製の高温高速ゲル浸透クロマトグラム(モデル150-C ALC/GPC)  
カラム：昭和電工(株)製のSHODEX A-80M  
(長さ50cm)

測定温度：40°C

流速：1cc/分

#### 【0047】比誘電率の温度依存

8インチシリコンウエハ上に、スピンドル法を用いて組成物試料を塗布し、ホットプレート上で90°Cで3分間、窒素雰囲気200°Cで3分間基板を乾燥し、さらに440°Cの窒素雰囲気ホットプレートで25分間基板を焼成した。得られた膜に対して蒸着法によりアルミニウム電極パターンを形成させ比誘電率測定用サンプルを作成した。該サンプルを周波数100kHzの周波数で、横河・ヒューレットパッカード(株)製、HP16451B電極およびHP4284AプレシジョンLCRメータを用いてCV法により室温並びに250°Cにおける当該塗膜の比誘電率を測定した。

#### 【0048】クラック耐性

8インチシリコンウエハ上に、スピンドル法を用いて組成物試料を塗布し、ホットプレート上で90°Cで3分間、窒素雰囲気200°Cで3分間基板を乾燥し、さらに440°Cの窒素雰囲気ホットプレートで25分間基板を焼成した。この際の塗膜の膜厚は1.2μmとした。得られた塗膜の一部をナイフで傷を付け、純水中に100時間浸漬した。塗膜中のナイフの傷跡を顕微鏡で観察し、以下の基準で評価した。

O：クラックの伝播認められない。

×：クラックの伝播認められる

#### 【0049】機械的強度(硬度)

8インチシリコンウエハ上に、スピンドル法を用いて組成物試料を塗布し、ホットプレート上で90°Cで3分間、窒素雰囲気200°Cで3分間基板を乾燥し、さらに440°Cの窒素雰囲気ホットプレートで25分間基板を焼成した。得られた膜を、ナノインデンターXP(ナノインスツルメント社製)を用いて、連続剛性測定法により測定した。

#### 【0050】合成例1

40 石英製セパラブルフラスコ中で、メチルトリメトキシシラン276.01g、テトラメトキシシラン86.14gおよびテトラキス(アセチルアセトナート)チタン0.0092gを、プロピレングリコールモノエチルエーテル101gに溶解させたのち、スリーワンモーターで攪拌させ、溶液温度を55°Cに安定させた。次に、イオン交換水225.52gとプロピレングリコールモノエチルエーテル263.00gの混合溶液を1時間かけて溶液に添加した。その後、55°Cで4時間反応させたのち、アセチルアセトン48.12gを添加し、さらに30分間反応させ、反応液を室温まで冷却した。50°C

で反応液からメタノールと水を含む溶液を227gエバボレーションで除去し、反応液①を得た。このようにして得られた縮合物等の重量平均分子量は、1,230であった。

#### 【0051】合成例2

石英製セパラブルフラスコ中で、メチルトリメトキシシラン205.50gとテトラメトキシシラン85.51gを、プロピレンジコールモノエチルエーテル426gに溶解させたのち、スリーワンモーターで攪拌させ、溶液温度50℃に安定させた。次に、コハク酸0.63gを溶解させたイオン交換水182gを1時間かけて溶液に添加した。その後、50℃で3時間反応させたのち、反応液を室温まで冷却した。50℃で反応液からメタノールを含む溶液を360gエバボレーションで除去し、反応液②を得た。このようにして得られた縮合物等の重量平均分子量は、1,400であった。

#### 【0052】合成例3

石英製セパラブルフラスコに、蒸留エタノール428g、イオン交換水215gと25%テトラメチルアンモニウムハイドロオキサイド水溶液15.6gを入れ、均一に攪拌した。この溶液にメチルトリメトキシシラン40.8gとテトラエトキシシラン61.4gの混合物を添加した。溶液を60℃に保ったまま、2時間反応を行った。この溶液にプロピレンジコールモノプロピルエーテル300gを加え、その後、50℃のエバボレーターを用いて溶液を10%（完全加水分解縮合物換算）となるまで濃縮し、その後、マレイン酸の10%プロピレンジコールモノプロピルエーテル溶液20gを添加し、反応液③を得た。このようにして得られた縮合物等\*

10 \*の慣性半径は、20.4nmであった。

#### 【0053】参考合成例1

合成例1において、プロピレンジコールモノエチルエーテルの代わりにシアセトンアルコールを使用したこと以外は合成例1と同様にして、反応液④を得た。このようにして得られた縮合物等の重量平均分子量は、700であった。参考合成例2合成例3において、プロピレンジコールモノエチルエーテルの代わりにシアセトンアルコールを使用したこと以外は合成例1と同様にして、

10 反応液⑤を得た。このようにして得られた縮合物等の慣性半径は、10.4nmであった。

#### 【0054】実施例1

合成例1で得られた反応液①50gに反応液③20gを添加し十分攪拌した。この溶液を0.2μm孔径のテフロン（登録商標）製フィルターでろ過を行い本発明の膜形成用組成物を得た。得られた組成物をスピンドル法でシリコンウェハ上に塗布した。塗膜の室温での比誘電率は2.78、250℃における比誘電率は2.70と比誘電率の温度依存性は小さい値であった。また、塗膜を水浸漬してもクラックの伝播は認められなかった。また、塗膜の硬度を測定したところ、1.7GPaと機械的強度に優れていた。

#### 【0055】実施例2～8

実施例1において、表1に示す反応液を使用した以外は実施例1と同様に評価を行った。評価結果を表1に併せて示す。

#### 【0056】

#### 【表1】

実施 例	(A)成分	(B)成分	比誘電率		クラック 耐性	硬度 (GPa)
			室温	250℃		
4	反応液① 20g	反応液③ 100g	2.56	2.51	○	1.8
5	反応液① 10g	反応液③ 150g	2.38	2.34	○	1.4
6	反応液② 50g	反応液③ 20g	2.80	2.73	○	1.7
7	反応液② 20g	反応液③ 100g	2.62	2.55	○	1.6

#### 【0057】比較例1

合成例1で得られた反応液①のみを使用した以外は実施例1と同様にして塗膜の評価を行った。評価結果を表2に示す。

#### 比較例2

合成例2で得られた反応液②のみを使用した以外は実施例2

※例1と同様にして塗膜の評価を行った。評価結果を表2に示す。

#### 参考例4

比較合成例1で得られた反応液④50gと比較合成例2で得られた反応液⑤20gを使用した以外は実施例1と同様にして塗膜の評価を行った。評価結果を表2に示す。

41

す。

【0058】

42

\*【表2】

\*

実施例	(A)成分	(B)成分	比誘電率		クラック耐性	硬度(GPa)
			室温	250°C		
1	反応液①	無し	2.87	2.64	×	1.2
2	反応液②	無し	2.95	2.70	×	1.3
3	反応液⑤ 50g	反応液⑥ 20g	3.03	2.72	×	0.8

【0059】

【発明の効果】本発明によれば、窒素オニウム塩化合物で合成したアルコキシラン加水分解重合体、金属キレート触媒および酸触媒もしくはいずれか一方で合成したアルコキシラン加水分解重合体、特定のグリコール系※

※溶剤を含有する膜形成用組成物を使用することで、塗膜の比誘電率の温度依存が少なく、クラック耐性や機械的強度に優れた膜形成用組成物（層間絶縁膜用材料）を提供することが可能である。

フロントページの続き

(72)発明者 山田 欣司  
 東京都中央区築地二丁目11番24号 ジェイ  
 エスアール株式会社内

Fターム(参考) 4J038 DL021 DL031 DL041 DL071  
 DL161 GA01 HA096 HA306  
 HA326 HA366 HA416 HA476  
 JA02 JA05 JA26 JA27 JA33  
 JA37 JA39 JA42 JA56 JB01  
 JB06 JB13 JB27 JC02 JC11  
 JC13 JC14 JC37 JC38 KA04  
 KA06 MA08 MA10 MA14 NA11  
 NA21 PA19 PB09  
 5F058 AA02 AB04 AB06 AC03 AF04  
 AG01 AH02